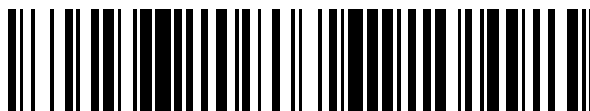


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 688**

51 Int. Cl.:

B29B 9/10	(2006.01)
B29B 9/12	(2006.01)
B01J 2/20	(2006.01)
C08J 3/12	(2006.01)
C08K 3/00	(2006.01)
C08F 8/20	(2006.01)
C08K 5/03	(2006.01)
C08F 6/00	(2006.01)
C08F 6/02	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2007 E 13174579 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015 EP 2650093**

54 Título: **Tecnología del proceso de recuperación de polímeros estirénicos bromados a partir de mezclas de reacción en las cuales se forman y/o convierten estas mezclas en glóbulos o en gránulos o pastillas**

30 Prioridad:

20.07.2006 US 832184 P
28.11.2006 US 867548 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.06.2015

73 Titular/es:

ALBEMARLE CORPORATION (100.0%)
451 Florida Street
Baton Rouge, LA 70801, US

72 Inventor/es:

KOLICH, CHARLES, H.;
BALHOFF, JOHN, F.;
LUTHER, DOUGLAS, W.;
HERNDON, JR., ROBERT, C.;
LIN, RONNY, W.;
PETERS, BRUCE, C.;
MACK, ARTHUR, G. y
LEE, DAVID, A.

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 538 688 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Tecnología del proceso de recuperación de polímeros estirénicos bromados a partir de mezclas de reacción en las cuales se forman y/o convierten estas mezclas en glóbulos o en gránulos o pastillas.

Antecedentes

5 Las Patentes Estadounidenses Nos. 5,677,390, 5,686,538, 5,767,203, 5,852,131, 5,852,132, 5,916,978, 6,113,381, 6,207,765, 6,232,393, 6,232,408, 6,235,831, 6,235,844, 6,326,439, y 6,521,714 describen la tecnología de proceso muy deseable para la producción de polímeros estirénicos bromados, tales como poliestireno bromado que tiene las mejores propiedades conocidas de cualquier polímero estirénico bromado conocido anteriormente. En este sentido, los términos "polímero estirénico bromado" y "poliestireno bromado" como se utiliza en la especificación y en las reivindicaciones del presente documento se refieren a un polímero bromado producido por bromación de un polímero estirénico preexistente tal como poliestireno o un copolímero de estireno y por lo menos otro monómero aromático de vinilo, a diferencia de un oligómero o polímero producido mediante oligomerización o polimerización de uno o más monómeros estirénicos bromados, las propiedades de los últimos oligómeros o polímeros normalmente son considerablemente diferentes del poliestireno bromado en un número de aspectos. También como se utiliza aquí, incluyendo las reivindicaciones, el término "polímero estirénico aniónico" o "poliestireno aniónico", términos comúnmente utilizados por los expertos en la técnica, indican que hace referencia al polímero que ha sido producido mediante el uso de un iniciador de polimerización aniónico, tal como un alquilo de litio. Los términos "polímero estirénico bromado" y "poliestireno bromado" incluyen y son genéricos a los términos "polímero estirénico aniónico bromado" o "poliestireno aniónico bromado". Estos términos genéricos también incluyen, por ejemplo, polímeros estirénicos bromados producidos por bromación de los polímeros estirénicos o poliestireno elaborados mediante polimerización de radicales libres.

Como se indicó en las patentes anteriores, el método común para recuperar el polímero estirénico bromado de la fase líquida de la mezcla de reacción de bromación, involucra desactivar el catalizador con un medio acuoso de inactivación, separar la fase orgánica que contiene el polímero bromado de la fase acuosa, agotar la fase orgánica de su solvente usualmente al cargar la fase orgánica en agua hirviendo, mediante lo cual se precipita el polímero bromado, recuperar el polímero bromado precipitado por mediante una técnica de separación de líquidos-sólidos, tal como filtración o centrifugación, y secar el polímero estirénico bromado finamente dividido resultante. Sería altamente ventajoso si se puede encontrar una forma para recuperar el polímero estirénico bromado de una manera más eficiente y menos costosa.

Al mezclar un polímero estirénico bromado con un sustrato de polímero termoplástico que es retardante de llama, es deseable que el polímero estirénico bromado esté en la forma de glóbulos, gránulos o pastillas. Desafortunadamente, una característica de los polímeros estirénicos aniónicos bromados tal como el poliestireno aniónico bromado, y en menor medida, el polímero estirénico bromado elaborado mediante polimerización por radicales libres también, es una tendencia a formar cantidades sustanciales de pequeñas partículas y polvos cuando se hacen intentos para peletizar el producto. Parece que los glóbulos, a menos que se unan por un agente aglutinante extraño o similares, tienden durante la formación, manipulación, y/o en el empaque a romperse y convertirse en pequeñas partículas y polvo finamente dividido, normalmente denominados como "finos". Debido a esta característica, varios procedimientos convencionales de peletización o de compactación son inapropiados para producir polímeros estirénicos aniónicos bromados esencialmente libres de finos y que durante el envío y manipulación permanecen esencialmente libres de finos. Como se puede apreciar fácilmente, la existencia o formación de finos en un producto de este tipo no sólo es perjudicial para la apariencia del producto peletizado sino además no es deseada por el consumidor.

Con el fin de utilizar eficazmente los polímeros estirénicos bromados, especialmente polímeros estirénicos aniónicos bromados, como retardantes de llama en determinados polímeros termoplásticos, el uso de agentes aglutinantes u otros materiales extraños para mantener la integridad del retardante de llama en forma peletizada, también se considerará indeseable por algunos consumidores. Por lo tanto, es deseable que sea capaz de producir polímeros estirénicos bromados peletizados no adulterados, especialmente polímeros estirénicos aniónicos bromados, que no forman cantidades indeseables de finos durante su preparación, empaque, envío y manipulación.

En la producción de polímeros estirénicos bromados peletizados, en especial polímeros estirénicos aniónicos bromados, es importante mejorar la eficiencia de la operación y minimizar los costos de operación. La recuperación y reciclaje de finos evita el desperdicio del producto y minimiza las consideraciones de eliminación de residuos. Sin embargo, a mayor cantidad de finos producidos, recuperados y reciclados, menor es la tasa de producción de glóbulos por cantidad de polímero que se somete a peletización. Por lo tanto, sería muy ventajoso, si se puede encontrar una forma para preparar polímeros estirénicos bromados, especialmente polímeros estirénicos aniónicos bromados no adulterados, en forma peletizada de una manera altamente rentable, mientras que se evita la formación de cantidades excesivas de finos, de modo que la tasa de producción de glóbulos de alta calidad no se deteriora materialmente. En el caso de polímeros estirénicos aniónicos bromados, sería especialmente deseable si

se puede encontrar una forma para producir gránulos o pastillas de los polímeros. Esto permitiría el logro de una serie de ventajas importantes en el proceso, que incluyen el proceso en general, la manipulación y almacenamiento del producto, y en el transporte del producto, y el uso del producto por el usuario final.

Resumen de la Invención

- 5 De conformidad con un grupo de realizaciones descritas aquí los polímeros estirénicos bromados, y especialmente, los polímeros estirénicos aniónicos bromados se pueden recuperar mucho más fácilmente y de manera eficiente, y a un costo menor, a partir de la solución en un solvente, y especialmente a partir de solución en el solvente en el cual se forman, en comparación con el método de recuperación común mencionado anteriormente.

10 De conformidad con otro grupo de realizaciones de esta invención los polímeros estirénicos bromados, especialmente los polímeros estirénicos aniónicos bromados, ahora se pueden producir y empacar en forma peletizada no adulterada esencialmente libre de finos. Como se utiliza aquí, incluyendo las reivindicaciones, los términos "glóbulos", "peletizado", "peletización" se refieren a una cantidad de partículas que, si se tamizan utilizando prácticas de tamizado convencionales, se encuentran en el rango de tamaño que puede pasar a través de un tamiz de aproximadamente de tamaño de malla 4 estándar estadounidense y que se retienen en un tamiz de aproximadamente de tamaño malla 40 estándar estadounidense. Las partículas en dicho rango de tamaño pueden tener cualquier forma y por lo tanto también se pueden denominar como gránulos, y de esta manera, como se utiliza aquí incluyendo las reivindicaciones los términos "glóbulos", "peletizado", "peletización", incluyen respectivamente "gránulos", "granular", "granulación". Debido a las cargas electrostáticas, en el tamizado incompleto, o similares, alguna pequeña cantidad (por ejemplo, menos de aproximadamente 5% en peso con base en el peso total de los glóbulos, de dicho rango de tamaño) de partículas de tamaño más fino puede permanecer en el producto. Por el término "no adulterado" como se utiliza aquí incluyendo las reivindicaciones se entiende que no se agregan ingredientes extraños tales como aglutinantes (por ejemplo, ceras u otras sustancias poliméricas u oligoméricas), sales inorgánicas, o similares al polímero estirénico bromado antes o durante la preparación de los glóbulos. En cambio, el polímero estirénico bromado solo contiene impurezas residuales que permanecen en el polímero bromado después de su preparación.

25 Por otra parte, las realizaciones preferidas de esta invención hacen posible sobre una base económica los beneficios de evitar la formación de cantidades indeseables de finos, ya que sólo se producen cantidades relativamente pequeñas de finos en la operación y los glóbulos no adulterados formados tienen buena dureza y resistencia a la compresión. De hecho, en los procesos preferidos de esta invención pequeñas cantidades de finos secos que pueden existir en el producto que se está formando, pueden ser recuperados y reciclados en la operación sin mucho gasto o dificultad.

Otras realizaciones particularmente preferidas de esta invención permiten la producción de polímeros estirénicos aniónicos bromados en forma de gránulos o pastillas que tienen superficies relativamente lisas y que por lo tanto se manejan, almacenan, envían más fácilmente, y se utilizan sin formación de cantidades indeseables de finos.

35 En cada una de las realizaciones de esta invención, una "fusión de polímero", "flujo de polímero", "fusión", o "flujo" se forma de un polímero estirénico bromado, preferiblemente un polímero estirénico aniónico bromado, en una extrusora de desvolatilización, como se utiliza aquí incluyendo las reivindicaciones, los términos "fusión de polímero", "flujo de polímero", "fusión" o "flujo" se refiere al hecho de que el polímero estirénico bromado dentro de la extrusora de desvolatilización se convierte en una masa fundida y/o una masa suficientemente suave que en adelante pasará (es decir, flujo) a través del resto de la extrusora de desvolatilización (que incluye cualquier extensión que se puede agregar al mismo) y una boquilla dispuesta en el extremo de descarga de la máquina bajo el empuje proporcionado dentro de la máquina por el tornillo(s) de la misma. Estrictamente hablando, no importa si se ha formado una fusión verdadera del polímero estirénico bromado o si el polímero estirénico bromado simplemente se ha suavizado en una medida que fluirá tal como se acaba de indicar.

45 Por consiguiente, entre un grupo de realizaciones descritas aquí se proporcionan procesos para recuperar un polímero estirénico bromado, que normalmente tiene un contenido de bromo de por lo menos aproximadamente 50% en peso, de la solución en un solvente vaporizable, preferiblemente un solvente halogenado vaporizable. Estos procesos comprenden convertir en una extrusora de desvolatilización una mezcla de viscosidad extrudible compuesta de polímero estirénico bromado y un solvente orgánico vaporizable en una fusión o flujo del polímero estirénico bromado y una fase de vapor separada compuesta predominantemente de solvente vaporizable, recuperar dicha fusión o flujo del polímero estirénico bromado mientras que está en la forma de una fusión o flujo desde la extrusora de desvolatilización, y permitir o provocar que dicha fusión o flujo se solidifique. En realizaciones preferidas de este grupo, el proceso preferiblemente comprende además subdividir la fusión solidificada en un polvo, en forma granular o peletizada. Alternativa o adicionalmente, el proceso comprende además recuperar y permitir o provocar que la fase de vapor se licue como solvente vaporizable. Preferiblemente, dicho solvente licuado se recicla como solvente vaporizable utilizado en la formación de la solución adicional del polímero estirénico bromado. En realizaciones particularmente preferidas de este grupo de realizaciones una mezcla del polímero estirénico bromado y solvente orgánico vaporizable de viscosidad extrudible en menor grado se convierte en una mezcla de viscosidad

extrudible que se procesa posteriormente en una extrusora de desvolatilización como se describió anteriormente en este párrafo. Esta conversión de viscosidad extrudible en menor grado a la viscosidad extrudible se realiza por lo general mediante la eliminación de, por ejemplo, por destilación o destilación instantánea, una cantidad suficiente de solvente orgánico vaporizable, preferiblemente un solvente orgánico halogenado vaporizable, a partir de la mezcla de viscosidad extrudible en menor grado para formar una mezcla de viscosidad extrudible. En realizaciones especialmente preferidas de este grupo de realizaciones, la mezcla de viscosidad extrudible en menor grado se forma al bromar el polímero estirénico en un solvente orgánico vaporizable, preferiblemente un solvente orgánico halogenado, y obtener a partir del proceso de bromación de una mezcla de viscosidad extrudible en menor grado compuesta de polímero estirénico bromado, que normalmente tiene un contenido de bromo de por lo menos aproximadamente 50% en peso, y el solvente vaporizable, preferiblemente un solvente orgánico halogenado. A menudo dichas mezclas de viscosidad extrudible en menor grado son soluciones de polímero estirénico bromado que tienen un contenido de bromo de por lo menos 50% en peso, preferiblemente por lo menos aproximadamente 60% en peso, y más preferiblemente por lo menos aproximadamente 67% en peso, en un solvente orgánico vaporizable, preferiblemente un solvente orgánico halogenado vaporizable. En algunas realizaciones de este grupo de realizaciones, las formas particulares de la realización de la reacción de bromación y/o subsiguientes operaciones de trabajo que conducen a la formación de una mezcla de viscosidad extrudible en menor grado se utilizan como operaciones preliminares. En algunas de las realizaciones de este grupo de realizaciones, antes de procesar una mezcla del polímero estirénico bromado y solvente orgánico vaporizable de viscosidad extrudible en una extrusora de desvolatilización como se describió anteriormente en este párrafo, esta mezcla se somete a una filtración coalescente para eliminar el agua atrapada y las sales disueltas que pueden estar presentes en dicha mezcla. Otra operación preferida que se puede realizar en las diversas realizaciones de este grupo de realizaciones es el precalentamiento de la mezcla de la viscosidad extrudible si está en la forma de sólidos a una temperatura por debajo de aproximadamente 175 °C antes de estar a la viscosidad extrudible para procesamiento dentro de la extrusora de desvolatilización como se describió anteriormente en este párrafo. Este precalentamiento puede llevarse a cabo ya sea en una sección de precalentador ya asociada con la extrusora de desvolatilización cuando se fabrica o mediante el uso de un precalentador separado que descarga su contenido convenientemente precalentado en la parte de entrada de la extrusora de desvolatilización. El precalentamiento debe elevar la temperatura de la mezcla de tal manera que se pueda cargar en por lo menos un estado móvil suavizado, un estado parcialmente licuado, un estado licuado, o en una viscosidad extrudible en la extrusora de desvolatilización. Además, el control de temperatura dentro de la extrusora se puede efectuar mediante el diseño del tornillo, la velocidad del tornillo, y/o regulación de la temperatura de extrusión. También, se puede proporcionar la extrusora de desvolatilización con capacidades de refrigeración para evitar el sobrecalentamiento localizado.

Entre otro grupo de realizaciones descritas aquí, se proporcionan procesos para preparar el polímero estirénico bromado peletizado, que normalmente tiene un contenido de bromo de por lo menos aproximadamente 50% en peso, a partir del material extrudido de una extrusora de desvolatilización que funciona como se describe en el párrafo inmediatamente anterior. Las diversas realizaciones de este grupo de realizaciones utilizan cualquiera de las realizaciones descritas en el párrafo inmediatamente anterior que implican el procesamiento de una mezcla de viscosidad extrudible en una extrusora de desvolatilización, que incluyen cada una de las diversas realizaciones descritas en el párrafo inmediatamente anterior que implican una o más operaciones realizadas antes de su procesamiento en la extrusora de desvolatilización. Así, en lugar de recuperar una fusión o flujo del polímero estirénico bromado, mientras que está en la forma de una fusión o flujo desde la extrusora de desvolatilización, y permitir o provocar que dicha fusión o flujo se solidifique, en este grupo de realizaciones, la fusión o flujo de la extrusora de desvolatilización se pasa a través de una boquilla para producir una o más de una, hebra emergente de la fusión o flujo del polímero estirénico bromado, se permite o provoca que la(s) hebra(s) se solidifique(n), y la(s) hebra(s) se subdivide(n) en glóbulos solidificados del polímero estirénico bromado. Las rutas preferidas del procesamiento de dicha(s) hebra(s) forman realizaciones adicionales de este grupo de realizaciones de esta invención.

Aún otro grupo de realizaciones descritas aquí involucra un proceso para producir gránulos o pastillas de polímero estirénico aniónico bromado no adulterado, proceso que comprende:

50 > convertir en una extrusora de desvolatilización, una mezcla del polímero estirénico bromado y un solvente orgánico vaporizable en una fusión o flujo del polímero estirénico aniónico bromado y una fase de vapor separada de dicho solvente; y

55 > formar de dicha fusión o flujo, un flujo de tapón orientado hacia abajo desde por lo menos un orificio en un colector o boquilla que está en la proximidad a un elemento plano de desplazamiento enfriado, dicho elemento plano es impermeable al líquido de refrigeración y tiene una superficie superior e inferior, por lo que existe una brecha entre la parte inferior del orificio y dicha superficie superior, de tal manera que por lo menos una parte de un tapón de polímero estirénico aniónico bromado no adulterado fundido o bien (i) cruza dicha brecha y forma un gránulo o pastilla individual separado en la superficie superior de dicho elemento plano, o (ii) cae libremente desde la parte inferior del orificio y cae sobre la superficie superior de dicho elemento plano y forma un gránulo o pastilla individual sobre la superficie superior de dicho elemento plano, dicho elemento de desplazamiento es enfriado por una niebla o pulverización del líquido de refrigeración, al entrar en contacto con la superficie inferior de dicho elemento plano.

Las anteriores y otras realizaciones, características y/o ventajas de esta invención aún serán más evidentes a partir de la siguiente descripción, los dibujos acompañantes, y las reivindicaciones adjuntas.

A excepción de las realizaciones que implican la preparación de gránulos o pastillas de polímero estirénico aniónico bromado tal como el poliestireno aniónico bromado, en todas las otras realizaciones de esta invención, tales como las mencionadas anteriormente y las descritas adelante, los polímeros estirénicos bromados preferidos son aquellos formados por bromación de polímeros estirénicos formados por polimerización de radicales libres ("polímeros estirénicos por radicales libres"). Se prefieren especialmente los polímeros estirénicos bromados formados por bromación de los polímeros estirénicos preparados por polimerización aniónica ("polímeros estirénicos aniónicos"). De los polímeros estirénicos de radicales libres, se prefiere el poliestireno libre de caucho formado por polimerización por radicales libres ("poliestireno por radical libre"). De los polímeros estirénicos aniónicos, se prefiere el poliestireno libre de caucho formado por polimerización aniónica ("poliestireno aniónico"). Aunque se pueden utilizar otros tipos de polímeros estirénicos bromados tales como polímero estirénico bromado formado por bromación del polímero estirénico formado mediante polimerización catiónica, no se prefieren.

Como se utiliza aquí, incluyendo las reivindicaciones, el término "viscosidad extrudible" significa que la mezcla tiene una viscosidad en el rango de aproximadamente 5000 a aproximadamente 5.000.000 centipoises a 100 segundos recíprocos mientras que a una temperatura en el rango de aproximadamente 175 °C a aproximadamente 300 °C. Se puede provocar que dichas mezclas fluyan (*por ejemplo*, por medio de una bomba apropiada) en y a través de una extrusora de desvolatilización y ser trabajadas dentro de la extrusora para liberar el solvente orgánico vaporizable en el estado de vapor cuando la mezcla está por lo menos a una o más temperaturas en y/o por encima del rango anterior. Por el término "mezcla" se entiende una mezcla de componentes específicos, cuya mezcla puede estar en forma de sólidos, o preferiblemente en la forma de por lo menos una fase líquida y que, ya sea en forma de una fase líquida o en más de una fase líquida, puede tener una o más fases sólidas suspendidas en el mismo. Cabe señalar que el término "viscosidad extrudible" se refiere a una viscosidad que la mezcla alcanzará cuando se está procesando dentro de la extrusora de desvolatilización. Antes de este procesamiento, la mezcla de viscosidad extrudible no necesita ser, y usualmente no está, a viscosidad extrudible.

En todas las realizaciones del proceso descritas aquí, la mezcla de viscosidad extrudible preferiblemente no está exclusivamente en la forma de sólidos, sino que más bien está en la forma de una masa fluida viscosa que tiene una fase líquida que puede tener sólidos suspendidos o dispersos en la misma.

Todas las referencias en esta especificación o en las reivindicaciones subsiguientes a "presión" en relación con una extrusora de desvolatilización o su uso se relaciona con las presiones reducidas (vacío) impuestas a la fusión o el flujo, y no se relacionan con la fuerza ejercida sobre la fusión o el flujo por el(los) tornillo(s) de la extrusora de desvolatilización. Para determinar en cualquier realización de esta invención, la cantidad de solvente orgánico en el polímero, es deseable utilizar el análisis de RMN. El resultado debe mostrar que la fusión o el flujo del polímero estirénico bromado que ha salido de la parte de salida de la extrusora de desvolatilización contiene un promedio de menos de aproximadamente 10.000 ppm (peso/peso), y preferiblemente menos de aproximadamente 5000 ppm (peso/peso), y aún más preferiblemente menos de aproximadamente 1000 ppm (peso/peso) del solvente orgánico en funcionamiento en equilibrio dinámico.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de bloques que ilustra un proceso general para la preparación y aislamiento de los polímeros estirénicos bromados peletizados no adulterados de esta invención.

La Figura 2 es una vista superior esquemática de un sistema mecánico apropiado para producir de conformidad con los procesos de esta invención, los polímeros estirénicos bromados peletizados no adulterados y preferiblemente, los polímeros estirénicos aniónicos bromados peletizados no adulterados, de esta invención.

La Figura 3 es una vista lateral esquemática del sistema de la Figura 2.

La Figura 4 es un diagrama de bloques que ilustra un proceso general de esta invención para la preparación de gránulos o pastillas de polímeros estirénicos bromados no adulterados.

Descripción detallada adicional de la invención. Algunas realizaciones implican la recuperación de un polímero estirénico bromado

A) Un proceso para la recuperación de un polímero estirénico bromado a partir de la mezcla en un solvente orgánico vaporizable, proceso que comprende procesar una mezcla de al menos viscosidad extrudible, compuesta de polímero estirénico bromado que normalmente tiene un contenido de bromo de por lo menos aproximadamente 50% en peso, preferiblemente por lo menos aproximadamente 60% en peso, y más preferiblemente por lo menos aproximadamente 67% en peso, y un solvente orgánico vaporizable, en una extrusora de desvolatilización para

formar una fusión o el flujo de dicho polímero estirénico bromado y una fase de vapor compuesta de solvente orgánico vaporizable, recuperar de la extrusora de desvolatilización dicha fusión o flujo del polímero estirénico bromado, mientras que está en la forma de una fusión o de flujo, y permitir o provocar que dicha fusión o flujo se solidifique. Preferiblemente, la fusión o el flujo de dicho polímero estirénico bromado que ha salido de la parte de salida de la extrusora de desvolatilización contiene un promedio de menos de aproximadamente 10.000 ppm (peso/peso), más preferiblemente menos de aproximadamente 5000 ppm (peso/peso), y aún más preferiblemente menos de aproximadamente 1000 ppm (peso/peso) del solvente orgánico en el funcionamiento en equilibrio dinámico de la extrusora de desvolatilización. Preferiblemente, también se recupera la fase de vapor.

B) Un proceso para la recuperación de un polímero estirénico bromado a partir de una mezcla en un solvente orgánico vaporizable, cuyo proceso comprende

> introducir de forma continua en la parte de entrada de una extrusora de desvolatilización en operación, una mezcla de viscosidad extrudible, dicha mezcla que comprende polímero estirénico bromado que normalmente tiene un contenido de bromo de por lo menos aproximadamente 50% en peso, preferiblemente por lo menos aproximadamente 60% en peso, y más preferiblemente por lo menos aproximadamente 67% en peso, y un solvente orgánico vaporizable, dicha extrusora tiene una parte de entrada y una parte de salida de flujo del polímero o fundido de polímero y por lo menos dos secciones que se pueden operar (a) a temperaturas que difieren entre sí, y (b) bajo presiones que difieren entre sí, una de las por lo menos dos secciones que se dispone corriente arriba de la otra de por lo menos dos secciones, la extrusora de desvolatilización tiene un aparato recolector de vapor, adaptado para recolectar los volátiles formados en estas por lo menos dos secciones; y

> operar dicha sección dispuesta corriente abajo a condiciones de mayor temperatura y menor presión que las condiciones de temperatura y presión de dicha sección dispuesta corriente arriba, de modo que (a) un flujo o fusión de dicho polímero se forma dentro de la extrusora de desvolatilización y se libera desde la salida de fundido de polímero o flujo del polímero, y (b) los volátiles compuestos predominantemente del solvente liberado del polímero en dichas por lo menos dos secciones se pueden recolectar por dicho aparato recolector de vapor, la fusión o el flujo de dicho polímero estirénico bromado que ha salido de la parte de salida de la extrusora de desvolatilización que contiene un promedio de menos de aproximadamente 10.000 ppm (peso/peso), preferiblemente menos de aproximadamente 5000 ppm (peso/peso), y aún más preferiblemente menos de aproximadamente 1000 ppm (peso/peso) del solvente orgánico en funcionamiento en equilibrio dinámico de la extrusora de desvolatilización.

C) Un proceso para la recuperación de un polímero estirénico bromado a partir de una mezcla con un solvente vaporizable, preferiblemente un solvente halogenado vaporizable, cuya mezcla es una mezcla de viscosidad extrudible en menor grado, tal como una solución que contiene en el rango de aproximadamente 15 a aproximadamente 40% en peso de polímero estirénico aniónico bromado (preferentemente poliestireno aniónico bromado) formado por bromación con un contenido de bromo de aproximadamente 50% en peso, preferiblemente por lo menos aproximadamente 60% en peso, y más preferiblemente por lo menos aproximadamente 67% en peso, y el polímero estirénico aniónico, preferiblemente poliestireno aniónico, que tiene un peso molecular promedio en peso GPC en el rango de aproximadamente 2000 a aproximadamente 200.000, preferiblemente en el rango de aproximadamente 2000 a aproximadamente 10.000, y más preferiblemente en el rango de aproximadamente 3000 a aproximadamente 7000, dicho proceso comprende:

> concentrar o convertir tal mezcla en una mezcla de viscosidad extrudible por destilación, preferiblemente por destilación instantánea; y

> utilizar dicha mezcla de viscosidad extrudible como la alimentación en el proceso como se describió anteriormente en la realización A) o la realización B).

En realizaciones de esta invención que implican la concentración o conversión de una mezcla de precursor, por ejemplo, una solución o suspensión, de viscosidad extrudible en menor grado al utilizar destilación o destilación instantánea para lograr la concentración o la conversión a una mezcla de viscosidad extrudible, se consiguen varias ventajas. Además de la introducción en una extrusora de desvolatilización, de una mezcla más concentrada o solución para conversión en una fusión o flujo del polímero y reduciendo así la cantidad de solvente que se recupera por la operación de la extrusora de desvolatilización, la solución inicial del polímero estirénico bromado se calienta para efectuar la destilación o destilación instantánea. Por lo tanto, al cargar con prontitud la mezcla destilada o de destilación instantánea de viscosidad extrudible en la extrusora de desvolatilización, dicha mezcla se precalienta en efecto, reduciendo así la energía total de calor requerida por la extrusora de desvolatilización para convertir la mezcla en una fusión o flujo del polímero. La concentración también elimina el agua con el solvente destilado, de modo que cualquier solvente orgánico eliminado en la extrusora de desvolatilización es anhidro y apropiado para su reproceso directo a bromación sin una etapa de secado separada. Además, la alimentación anhidra a la extrusora de desvolatilización es menos corrosiva debido a la ausencia de agua en dicha alimentación. En realizaciones en las que no se requiere la concentración de la mezcla del polímero estirénico bromado, se pueden lograr las mismas ventajas (excepto para la eliminación de agua) mediante el precalentamiento de la mezcla de viscosidad extrudible antes de cargarla a la extrusora de desvolatilización.

Además, a diferencia del proceso de recuperación de la Patente Estadounidense No. 5,043,421, que requiere el uso en una extrusora de por lo menos un no solvente tal como un alcohol o cetona (específicamente metanol, 2-propanol, o acetona), las realizaciones de recuperación de esta invención no requieren el uso de cualquiera de tales no solvente. En otras palabras, los procesos de recuperación de esta invención preferiblemente no se cargan a la extrusora de desvolatilización cualquiera de dicho no solvente, y preferiblemente el material extrudido recuperado carece de cantidades detectables de dichos no solventes alcohólicos o cetónicos.

Algunas realizaciones que implican la formación del polímero estirénico bromado peletizado

1) Un proceso para producir polímero estirénico bromado peletizado a partir de una mezcla en un solvente orgánico vaporizable, cuyo proceso comprende el procesamiento de una mezcla de al menos viscosidad extrudible compuesta de polímero estirénico bromado que normalmente tiene un contenido de bromo de por lo menos aproximadamente 50% en peso, preferiblemente por lo menos aproximadamente el 60% en peso, y más preferiblemente por lo menos aproximadamente 67% en peso, y un solvente orgánico vaporizable, en una extrusora de desvolatilización para formar una fusión o el flujo de dicho polímero estirénico bromado y una fase de vapor compuesta de solvente orgánico vaporizable, recuperar de la extrusora de desvolatilización tal fusión o flujo del polímero estirénico bromado, mientras que está en la forma de una fusión o de flujo, y convertir dicha fusión o flujo en glóbulos sólidos de polímero estirénico bromado.

2) Un proceso para producir polímero estirénico bromado peletizado a partir de la solución en un solvente vaporizable, cuyo proceso comprende convertir en una extrusora de desvolatilización una mezcla del polímero estirénico bromado que normalmente tiene un contenido de bromo de por lo menos aproximadamente 50% en peso, preferiblemente por lo menos aproximadamente 60% en peso, y más preferiblemente por lo menos aproximadamente 67% en peso, y un solvente orgánico vaporizable en una fusión o flujo del polímero estirénico bromado y una fase de vapor separada compuesta predominantemente de solvente orgánico vaporizable, permitir o provocar que dicha fusión o flujo del polímero estirénico bromado, mientras que está en la forma de una fusión o flujo pasa desde la extrusora de desvolatilización a través de una boquilla, produciendo de este modo hebras emergentes de fusión o flujo del polímero estirénico bromado, permitiendo o provocando que dichas hebras se solidifiquen, y subdividir las hebras en glóbulos solidificados del polímero estirénico bromado.

3) Un proceso para la producción de polímeros estirénicos bromados peletizados a partir de una solución en un solvente vaporizable, cuyo proceso comprende:

> convertir en una extrusora de desvolatilización, una mezcla del polímero estirénico bromado, preferiblemente una mezcla del polímero estirénico aniónico bromado, y un solvente orgánico vaporizable en una fusión o el flujo del polímero estirénico bromado, preferiblemente una fusión o flujo del polímero estirénico aniónico bromado, y una fase de vapor separada de dicho solvente;

> extrudir el fundido de o flujo del polímero a partir de la extrusora de desvolatilización a través de una boquilla para producir hebra(s) de desplazamiento de fundido de polímero o del flujo del polímero extrudido;

> permitir y/o provocar que dicha(s) hebra(s) de desplazamiento se solidifiquen y se rompan, subdividan, o de otra manera se conviertan en glóbulos del polímero estirénico bromado; y

> someter los glóbulos a clasificación de tamaño para eliminar y recuperar a partir de dicho producto (a) partículas de gran tamaño, si las hay, y (b) finos, si los hay, que pueden estar presentes en dicho producto.

La primera etapa mencionada de esta realización, aquella de la conversión de una solución de polímero estirénico bromado en un fundido de polímero o flujo del polímero estirénico bromado en una extrusora de desvolatilización, puede ser, y preferiblemente es, realizada como en las realizaciones de recuperación del producto, descritas anteriormente. También al precalentar la solución o concentrar la misma mediante el uso de destilación instantánea antes de cargar la solución más concentrada a la extrusora de desvolatilización, se pueden lograr las ventajas descritas anteriormente para reducir la cantidad de solvente para ser eliminados por, y reducir los requerimientos de energía de calor de la extrusora de desvolatilización para producir el flujo del polímero o fusión de polímero.

Aparte de las ventajas que ofrece la pre-concentración y/o precalentamiento de la solución de polímero estirénico bromado, una ventaja de la realización de peletización anterior descrita aquí, es el hecho de que es posible utilizar polímeros estirénicos bromados no adulterados, tales como polímeros estirénicos aniónicos bromados no adulterados, y con ello formar glóbulos de polímeros estirénicos bromados no adulterados, tales como polímeros estirénicos aniónicos bromados no adulterados que tienen propiedades deseables tales como la mejora de la dureza y reducen las tendencias de producción de finos durante la fabricación, manipulación, almacenamiento y uso.

4) Un proceso para la preparación de un polímero estirénico bromado en forma peletizada, cuyo proceso comprende:

> bromar un polímero estirénico bajo presión superior a la atmosférica en un solvente orgánico vaporizable y en presencia de un catalizador de bromación de ácido Lewis y en un sistema de reacción cerrado en el cual sustancialmente todo el coproducto de haluro de hidrógeno se retiene en la mezcla de reacción;

5 > inactivar el catalizador para formar de ese modo (i) una fase orgánica que contiene el polímero estirénico bromado disuelto y (ii) una fase acuosa que contiene haluro de hidrógeno;

> separar las fases (i) y (ii) entre sí, y si la fase (i) tiene una viscosidad menor que la viscosidad extrudible, concentrar la fase orgánica de (i) para formar una mezcla de viscosidad extrudible;

10 > introducir de forma continua la fase orgánica de (i) o la mezcla de viscosidad extrudible en la parte de entrada de líquidos de una extrusora de desvolatilización en operación, que tiene una parte de entrada de líquidos y una parte de salida de flujo del polímero o fundido de polímero y por lo menos dos secciones que se pueden operar a (a) temperaturas que difieren entre sí, y (b) bajo presiones que difieren entre sí, una de las por lo menos dos secciones que se dispone corriente arriba de la otra de las por lo menos dos secciones, la extrusora de desvolatilización tiene un aparato recolector de vapor, adaptado para recolectar los volátiles formados en estas por lo menos dos secciones; y

15 > operar dicha sección dispuesta corriente abajo a condiciones de mayor temperatura y menor presión que las condiciones de temperatura y presión de dicha sección dispuesta corriente arriba, de modo que (a) un fundido de polímero capaz de fluir o flujo del polímero de dicho polímero, se forma dentro de la extrusora de desvolatilización y puede salir de la salida de por lo menos un fundido de polímero o flujo del polímero, y (b) los volátiles compuestos predominantemente del solvente liberado del polímero en dichas por lo menos dos secciones se recolectan por
20 dicho aparato recolector de vapor;

> hacer que dicho fundido de polímero o el flujo del polímero que sale de la extrusora de desvolatilización pase a través de una boquilla para producir una o más hebras continuas que se desplazan, del fundido de polímero o el flujo del polímero extrudido;

25 > permitir y/o provocar que dichas hebras de desplazamiento continuo se solidifiquen y rompan, subdividan, o de otra manera se conviertan en glóbulos del polímero estirénico bromado.

Algunas realizaciones adicionales de esta invención para producir productos peletizados

Realizaciones de esta invención se relacionan con:

30 > nuevos polímeros estirénicos bromados peletizados no adulterados y preferiblemente, nuevos polímeros estirénicos aniónicos bromados peletizados no adulterados, que tienen propiedades superiores de dureza y/o de resistencia a la compresión;

> nuevos polímeros estirénicos aniónicos bromados peletizados (especialmente, nuevos polímeros estirénicos aniónicos bromados peletizados no adulterados), que tienen niveles reducidos de contenido de bromo iónico (es decir, bromuro), así como propiedades superiores de dureza y/o resistencia a la compresión.

35 > se describen aquí nuevos procesos continuos para la producción de masas fundidas o flujos de polímero estirénico aniónico bromado de alta pureza (especialmente poliestireno aniónico bromado) utilizando como materias primas (1) polímero estirénico aniónico (especialmente poliestireno aniónico), (2) agente de bromación (especialmente bromo), (3) catalizador de ácido de Lewis (especialmente catalizador de haluro de aluminio en el que los átomos de halógeno son bromo y/o cloro, y (4) solvente orgánico vaporizable (especialmente solvente halogenado vaporizable);

40 > nuevos procesos continuos para la producción de glóbulos altamente puros de polímero estirénico aniónico bromado (especialmente poliestireno aniónico bromado), utilizando como materia prima (1) polímero estirénico aniónico (especialmente poliestireno aniónico), (2) agente de bromación (especialmente bromo), (3) catalizador de ácido de Lewis (especialmente catalizador de haluro de aluminio en el cual los átomos de halógeno son bromo y/o cloro, y (4) solvente orgánico vaporizable (especialmente solvente halogenado vaporizable);

45 En las diversas realizaciones de esta invención, el material extrudido a partir de la extrusora de desvolatilización tiene normalmente un promedio de menos de aproximadamente 10.000 ppm (peso/peso), y preferiblemente menos de aproximadamente 5000 ppm (peso/peso), y aún más preferiblemente menos a aproximadamente 1000 ppm (peso/peso) ppm del solvente orgánico en el funcionamiento en equilibrio dinámico y por lo tanto tiene propiedades de dureza y resistencia deseables con tendencias concomitantes reducidas de formación de finos.

Algunas realizaciones que implican la formación de gránulos o pastillas de polímero estirénico bromado

Estas realizaciones descritas aquí comprenden un proceso de producción de gránulos o pastillas de polímero estirénico aniónico bromado no adulterado, cuyo proceso comprende:

5 > convertir en una extrusora de desvolatilización, una mezcla del polímero estirénico bromado y un solvente orgánico vaporizable en una fusión o flujo del polímero estirénico aniónico bromado y una fase de vapor separada de dicho solvente; y

10 > formar a partir de dicha fusión o flujo un flujo de tapón orientado hacia abajo desde por lo menos un orificio en un colector o boquilla que está en la proximidad de un elemento plano de desplazamiento enfriado, dicho elemento plano es impermeable al líquido de refrigeración y que tiene una superficie superior e inferior, por lo que existe una brecha entre la parte inferior del orificio y dicha superficie superior, de modo que por lo menos una parte de un tapón de polímero estirénico aniónico bromado no adulterado fundido o bien (i) cruza dicha brecha y forma un gránulo o pastilla individual separado en la superficie superior de dicho elemento plano, o (ii) cae libremente desde la parte inferior del orificio y cae sobre la superficie superior de dicho elemento plano, estando dicho elemento de desplazamiento es enfriado por una niebla o pulverización del líquido de refrigeración, al entrar en contacto con la superficie inferior de dicho elemento plano.

15 En este proceso, el elemento plano de desplazamiento es preferiblemente una cinta sin fin impermeable a líquido de refrigeración tal como una cinta de acero sin fin. En la operación por lo menos una parte del tapón de polímero estirénico aniónico bromado no adulterado fundido, cruza dicha brecha y forma un gránulo o pastilla individual separado en la superficie superior de dicho elemento plano, o por lo menos una parte de dicho tapón del polímero estirénico aniónico bromado no adulterado fundido, cae libremente desde la parte inferior del orificio y cae sobre la superficie superior del elemento plano y forma un gránulo o pastilla individual en la superficie superior del elemento plano. También es posible operar de tal manera que (a) por lo menos una parte de dicho tapón de polímero estirénico aniónico bromado no adulterado fundido, cruza dicha brecha y forma un gránulo o pastilla individual separado en la superficie superior de dicho elemento plano; o en donde (b) por lo menos una parte de dicho tapón de polímero estirénico aniónico bromado no adulterado fundido cae libremente desde la parte inferior del orificio y cae sobre la superficie superior de dicho elemento plano y forma un gránulo o pastilla individual en la superficie superior de dicho elemento plano; (a) y (b) ocurren de manera aleatoria o alterna.

20 Aunque se pueden emplear otros líquidos de refrigeración, dicha niebla o pulverización del líquido de refrigeración es preferiblemente una niebla o pulverización de agua de refrigeración. La niebla o la pulverización se aplican preferiblemente a la superficie inferior de dicho elemento plano por debajo de la región en la que se forma el gránulo o pastilla individual separada en la superficie superior de dicho elemento plano.

25 Otra realización descrita aquí es un proceso general para la producción de polímero estirénico aniónico bromado en forma de gránulos o pastillas de polímero estirénico aniónico bromado no adulterado. Dicho proceso comprende:

30 > bromar un polímero estirénico aniónico bajo presión superior a la atmosférica en un solvente vaporizable y en presencia de un catalizador de bromación de ácido Lewis y en un sistema de reacción cerrado en el cual sustancialmente todo el coproducto de haluro de hidrógeno se retiene en la mezcla de reacción;

35 > inactivar el catalizador para formar de ese modo (i) una fase orgánica que contiene el polímero estirénico bromado disuelto y (ii) una fase acuosa que contiene haluro de hidrógeno;

40 > separar las fases (i) y (ii) entre sí, y si la fase (i) tiene una viscosidad menor que la viscosidad extrudible, la concentración de la fase orgánica de (i) para formar una mezcla de viscosidad extrudible;

45 > introducir de forma continua la fase orgánica de (i) o la mezcla de viscosidad extrudible en la parte de entrada de líquidos de una extrusora de desvolatilización en operación que tiene una parte de entrada de líquidos y una parte de salida de flujo del polímero o fundido de polímero y por lo menos dos secciones que se pueden operar (a) a temperaturas que difieren entre sí, y (b) bajo presiones que difieren entre sí, una de las por lo menos dos secciones se dispone corriente arriba de la otra de por lo menos dos secciones, la extrusora de desvolatilización tiene un aparato recolector de vapor, adaptado para recolectar los volátiles formados en estas por lo menos dos secciones;

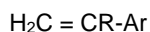
50 > operar dicha sección dispuesta corriente abajo a condiciones de mayor temperatura y menor presión que las condiciones de presión y temperatura de dicha sección dispuesta corriente arriba, de modo que (a) un fundido de polímero capaz de fluir o flujo del polímero de dicho polímero se forma dentro de la extrusora de desvolatilización y se libera de por lo menos salida de un fundido de polímero o flujo del polímero, y (b) los volátiles compuestos predominantemente del solvente liberado del polímero en dichas por lo menos dos secciones se recolectan por dicho aparato recolector de vapor;

> formar a partir de dicho fundido de polímero capaz de fluir o flujo del polímero de dicho polímero un flujo de tapón orientado hacia abajo desde por lo menos un orificio en un colector o boquilla que está en la proximidad a un elemento plano de desplazamiento enfriado, dicho elemento plano es impermeable al líquido de refrigeración y que tiene una superficie superior e inferior, por lo que existe una brecha entre la parte inferior del orificio y dicha superficie superior, de modo que por lo menos una parte de un tapón de polímero estirénico aniónico bromado no adulterado fundido o bien (i) cruza dicha brecha y forma un gránulo o pastilla individual separado en la superficie superior de dicho elemento plano, o (ii) cae libremente desde la parte inferior del orificio y cae sobre la superficie superior de dicho elemento plano y forma un gránulo o pastilla individual sobre la superficie superior de dicho elemento plano, estando dicho elemento de desplazamiento es enfriado por una niebla o pulverización del líquido de refrigeración, al entrar en contacto con la superficie inferior de dicho elemento plano.

En esta realización, el elemento plano de desplazamiento es preferiblemente una cinta sin fin impermeable al líquido de refrigeración, y más preferiblemente es una cinta de acero sin fin. Además, la niebla o pulverización del líquido de refrigeración es preferiblemente una niebla o pulverización de agua de refrigeración. La niebla o la pulverización se aplican preferiblemente a la superficie inferior de dicho elemento plano por debajo de la región en la que se forma el gránulo o pastilla individual separada en la superficie superior de dicho elemento plano.

Polímero estirénico bromado

Los polímeros estirénicos que son bromados para formar los polímeros estirénicos bromados recuperados y/o peletizados de conformidad con esta invención son uno o más homopolímeros y/o copolímeros de uno o más monómeros aromáticos de vinilo. Los monómeros aromáticos de vinilo preferidos tienen la fórmula:



en donde R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y Ar es un grupo aromático (que incluye grupos aromáticos sustituidos en el anillo alquilo) de 6 a 10 átomos de carbono. Ejemplos de tales monómeros son estireno, *alfa*-metilestireno, *orto*-metilestireno, *meta*-metilestireno, *para*-metilestireno, *para*-etilestireno, isopropeniltolueno, vinilnaftaleno, isopropenilnaftaleno, vinilbifenilo, vinilantraceno, los dimetilestirenos, y tert-butilestireno. El poliestireno es el reactivo preferido. Cuando el polímero estirénico bromado se elabora por bromación de un copolímero de dos o más monómeros aromáticos de vinilo, se prefiere que el estireno sea uno de los monómeros y que el estireno comprenda por lo menos 50 por ciento en peso y preferiblemente por lo menos aproximadamente 80 por ciento en peso de los monómeros aromáticos de vinilo copolimerizables. Los términos "vinilaromático" y "estireno" en relación con monómero(s) o polímero(s) se utilizan de forma intercambiable aquí.

Los constituyentes colgantes aromáticos del polímero estirénico que se van a bromar pueden ser sustituidos por un alquilo o sustituidos por átomos de bromo o cloro, pero preferiblemente no son sustituidos. Por lo general, los polímeros estirénicos aniónicos utilizados para producir los polímeros estirénicos aniónicos bromados utilizados en la práctica de esta invención tendrán un peso molecular promedio en peso GPC (M_w) en el rango de aproximadamente 2000 a aproximadamente 200.000, preferiblemente en el rango de aproximadamente 3000 a aproximadamente 10000, y más preferiblemente en el rango de aproximadamente 3000 a aproximadamente 7000. La polidispersidad de dichos polímeros estirénicos aniónicos normalmente estará en el rango entre 1 y aproximadamente 4, y más preferiblemente en el rango entre 1 y aproximadamente 2. Por lo general, los polímeros estirénicos producidos por polimerización de radicales libres que se utilizan para producir los polímeros estirénicos bromados utilizando un proceso de esta invención tendrán un peso molecular promedio en peso GPC (M_w) en el rango de aproximadamente 30.000 a aproximadamente 500.000, preferiblemente en el rango de aproximadamente 50.000 a alrededor de 300.000, y más preferiblemente en el rango de aproximadamente 150.000 a aproximadamente 250.000. La polidispersidad de dichos polímeros estirénicos producidos por polimerización de radicales libres estará normalmente en el rango entre 1 y aproximadamente 10. Todos los valores precedentes de polidispersidad y M_w se basan en técnicas de cromatografía de permeación en gel (GPC) que se describen a continuación.

Los polímeros que se convierten en forma peletizada no adulterada conforme a esta invención son un polímero estirénico bromado único o una mezcla de dos o más polímeros estirénicos bromados, preferiblemente un polímero estirénico aniónico bromado único o una mezcla de dos o más polímeros estirénicos aniónicos bromados. Las mezclas anteriores pueden ser de solo homopolímeros bromados, solo copolímeros bromados, o por lo menos un homopolímero bromado y por lo menos un copolímero bromado de monómero(s) estirénico(s). De forma deseable, el contenido de bromo de todos estos polímeros es por lo menos aproximadamente 50 por ciento en peso, aunque los polímeros estirénicos con contenidos de bromo más bajos se pueden producir fácilmente por esta invención. Preferiblemente los polímeros de estos tipos tienen un contenido de bromo de por lo menos aproximadamente 60% en peso, más preferiblemente de por lo menos aproximadamente 64% en peso, aún más preferiblemente por lo menos aproximadamente 67% en peso, y aún más preferiblemente por lo menos aproximadamente 68% en peso. Por lo general, el contenido de bromo máximo es aproximadamente 71% en peso, siendo más preferidos los polímeros que tienen un máximo de aproximadamente 70% en peso de bromo. Entre los homopolímeros y

copolímeros, se prefieren los polímeros de poliestireno bromados elaborados por polimerización de radicales libres y son más preferidos los polímeros aniónicos de poliestireno bromados.

5 Los métodos para la producción de polímeros estirénicos mediante los procesos de polimerización de radicales libres son bien conocidos en la técnica y se describen en la bibliografía. Véase, por ejemplo Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, volume 16, John Wiley and Sons, 1989, páginas 46-62. Por conveniencia, el término "polímero estirénico producido radicalmente libre" o "poliestireno producido radicalmente libre", ya sea en singular o en plural, se utiliza en las reivindicaciones para indicar que el polímero estirénico o poliestireno al que se hace referencia fue producido previamente antes de la bromación por el uso de, o por el uso de un tercero de un proceso de polimerización de radicales libres. Los métodos para la preparación de polímeros estirénicos aniónicos tales como el poliestireno aniónico también son conocidos en la técnica y se describen en la bibliografía. Véase, por ejemplo, la Patentes Estadounidenses Nos. 3,812,088; 4,200,713; 4,442,273; 4,883,846; 5,391,655; 5,717,040; y 10 5,902,865. Un método especialmente preferido se describe en la propiedad común de Patente Estadounidense No. 6,657,028, publicada el 2 de diciembre de 2003.

15 Los procesos de bromación que se pueden utilizar para producir un polímero estirénico aniónico bromado se describen en la Patentes Estadounidenses Nos. 5,677,390; 5,686,538; 5,767,203; 5,852,131; 5,852,132; 5,916,978; 6,133,381; 6,207,765; 6,232,393; 6,232,408; 6,235,831; 6,235,844; 6,326,439; y 6,521,714.

En todas las realizaciones de esta invención, los polímeros estirénicos bromados preferidos formados y/o utilizados son polímeros estirénicos aniónicos bromados, y de los polímeros estirénicos aniónicos bromados, se prefiere especialmente el poliestireno aniónico bromado.

20 Las propiedades típicas de un poliestireno bromado deseable disponible comercialmente, para uso en la preparación de los glóbulos de esta invención, cuando el poliestireno utilizado fue producido por polimerización de radicales libres, incluyen los siguientes:

Apariencia/forma - polvo o gránulos de color blancuzco formados por compactación del polvo

Contenido de bromo – 68,5% en peso

25 Tg (°C) - 182

Gravedad específica (@ 23 °C) - 2,15

TGA (TA Instruments modelo 2950, 10 °C/min bajo N₂):

1% de pérdida de peso, °C - 346

5% de pérdida de peso, °C - 375

30 10% de pérdida de peso, °C - 383

50% de pérdida de peso, °C - 399

90% de pérdida de peso, °C - 435

35 Dicho poliestireno bromado está actualmente disponible de Albemarle Corporation bajo la designación retardante de llama SAYTEX® HP-7010P®. Una forma granular compactada en polvo de dicho poliestireno bromado está actualmente disponible de Albemarle Corporation bajo la designación retardante de llama Saytex® HP-7010G.

Las propiedades típicas de un poliestireno aniónico bromado preferido para uso en la preparación de los glóbulos de esta invención incluyen los siguientes:

Apariencia/forma - polvo o glóbulo blanco formado por extrusión por fusión de polvo

Contenido de bromo - 67 a 71% en peso

40 Índice de fusión de flujo (220 °C 2,16 kg.) - 4 a 35 g / 10 min

Tg (°C) – 170

Gravedad específica (@ 23C) - 2,2

TGA (TA Instruments modelo 2950, 10 °C/min bajo N₂):

1% de pérdida de peso, °C - 361

5% de pérdida de peso, °C - 386

5 10% de pérdida de peso, °C - 394

50% de pérdida de peso, °C - 417

90% de pérdida de peso, °C - 435

10 Los métodos para preparar poliestireno bromado que tiene las propiedades anteriores se describen en la Patente Estadounidense No. 6,521,714. El poliestireno aniónico bromado está actualmente disponible en forma de gránulos de Albemarle Corporation bajo la designación retardante de llama SAYTEX® HP 3010G. Dichos gránulos se forman mediante extrusión en estado fundido de polvo y no se preparan por el procedimiento de esta invención. El retardante de llama SAYTEX® HP 3010P es la forma en polvo de poliestireno aniónico bromado producido por Albemarle Corporation.

Solventes

15 Los solventes presentes en las soluciones de los polímeros estirénicos bromados utilizados en las diversas realizaciones descritas aquí pueden ser cualquier solvente líquido que sea capaz de ser vaporizado a una temperatura inferior a la que el polímero estirénico bromado disuelto en la misma comenzaría a someterse a la degradación térmica, y que no reacciona adversamente con el polímero estirénico bromado disuelto en el mismo. Por lo general, el solvente se compone de uno o más solventes halogenados que tienen temperaturas de ebullición por debajo de aproximadamente 150 °C a presiones atmosféricas. Los solventes halogenados típicos son aquellos en los cuales cada átomo de halógeno es un átomo de bromo o un átomo de cloro o en los cuales el solvente contiene por lo menos un átomo de bromo y por lo menos un átomo de cloro. Los solventes menos preferidos son los que contienen uno o más átomos de halógeno distintos de los átomos de bromo y/o átomos de cloro. El solvente puede ser el solvente en el cual el polímero estirénico bromado se formó por bromación de un polímero estirénico en presencia de un catalizador de ácido de Lewis. Ejemplos ilustrativos de dichos procesos se establecen en las patentes citadas al comienzo de esta especificación. Sin embargo, si se desea, se puede utilizar un procedimiento de intercambio de solvente para reemplazar el solvente inicial con un solvente vaporizable diferente en cualquier etapa apropiada antes de cargar a una extrusora de desvolatilización. El término "vaporizable" significa simplemente que el solvente debe hervir a una temperatura inferior a la que el polímero estirénico bromado particular, disuelto en el mismo comenzaría a someterse a una cantidad inaceptable de degradación térmica. Esta temperatura por supuesto variará de caso en caso dependiendo de factores tales como el tipo de polímero estirénico bromado presente en el solvente, periodo de tiempo en el que la solución está a una temperatura de descomposición umbral, y especificaciones de control de calidad impuestas al producto de polímero estirénico bromado final. Ejemplos no limitantes de solventes orgánicos apropiados incluyen diclorometano, dibromometano, bromoclorometano, bromotriclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dibromoetano, 1,1-dibromoetano, 1-bromo-2-cloroetano, 1,2-dicloroetano, 1,2-dibromopropano, 1-bromo-3-cloropropano, 1-bromobutano, 2-bromobutano, 2-bromo-2-metilpropano, 1-bromopentano, 1-bromo-2-metilbutano, 1-bromohexano, 1-bromoheptano, bromociclohexano, e isómeros líquidos, homólogos o análogos de los mismos. Se pueden utilizar mezclas líquidas de dos o más de dichos compuestos. El bromoclorometano es un solvente particularmente preferido. Si se utiliza un procedimiento de intercambio de solvente, dicho solvente halogenado puede ser reemplazado por ejemplo por un solvente de hidrocarburo aromático líquido vaporizable.

Secado y concentración de solución de solvente inicial

45 En las realizaciones descritas aquí que implican procesos de recuperación de los polímeros estirénicos bromados como una fusión o flujo para su uso posterior y en las realizaciones de esta invención que implica procesos de peletización de polímeros estirénicos bromados, cuando la solución contiene un poco de agua, es deseable "secar" la solución liberándolo de la mayoría, si no esencialmente toda el agua. Por ejemplo, cuando una mezcla de reacción se forma a partir de bromación catalizada por ácido de Lewis de un polímero estirénico en un solvente orgánico apropiado tal como hidrocarburo halogenado o solvente de hidrocarburo halogenado, el catalizador normalmente está desactivado al inactivar la mezcla de reacción con una solución acuosa de inactivación tal como agua por sí mismo. Después de un corte de fase para separar la fase orgánica de polímero estirénico bromado en el solvente orgánico de la fase acuosa, un poco de agua normalmente permanece en tal fase orgánica. Para eliminar dicha agua, la fase orgánica "húmeda", (es decir, la fase orgánica que contiene junto con el polímero estirénico bromado, una cierta cantidad residual de agua, por ejemplo, ca. 1500 ppm de agua), se pasa preferiblemente a

través de un filtro de coalescencia para realizar la separación de por lo menos una gran parte del agua libre, *por ejemplo*, a un nivel de ca. 300 ppm o menos de agua). Si la solución resultante "seca" del polímero estirénico bromado en el solvente orgánico contiene menos de aproximadamente 40% en peso del polímero estirénico bromado, dicha solución se somete preferiblemente a destilación, más preferiblemente a una destilación instantánea, para eliminar el solvente orgánico como una fase de vapor coleccionable junto con cualquier agua retenida por la solución de polímero. De esta manera se forma una solución orgánica anhidra esencialmente más concentrada que contiene por lo menos aproximadamente 50% en peso de polímero estirénico bromado. Dicha solución más altamente concentrada es ideal para su uso como la carga para la extrusora de desvolatilización.

La tecnología para la filtración de coalescencia, que incluye la filtración de coalescencia para separar el agua de los sistemas líquidos orgánicos, es bien conocida y reportada en la bibliografía, y los sistemas para separar el agua de los sistemas líquidos orgánicos están disponibles de varios proveedores comerciales. Los medios de filtro apropiados para realizar tales separaciones incluyen la fibra de vidrio, cerámica y arena. El uso de un lecho de arena es un medio preferido para uso en las realizaciones de la presente invención en las cuales se va a emplear la filtración de coalescencia.

15 Recuperación de polímeros estirénicos bromados a partir del solvente

En los diversos procesos descritos aquí para la recuperación de los polímeros estirénicos bromados a partir de una solución en un solvente orgánico, algunos de cuyos procesos se han descrito anteriormente, el producto como se recupera inicialmente a partir de la extrusora de desvolatilización está en la forma de una fusión o está en por lo menos una forma fluida suave. La fusión puede ser enfriada o se deja enfriar y luego se puede convertir (por ejemplo, por moldeo) en varias formas o configuraciones para su almacenamiento y envío o puede ser pulverizada en forma de partículas o en forma de polvo fino. Con el fin de convertir el fundido de polímero o flujo del polímero directamente en forma peletizada, se prefiere especialmente, el uso de la realización del proceso de esta invención dedicada a la preparación de polímeros estirénicos bromados peletizados. Sin embargo, si se desea, el proceso de peletización se describe en solicitud de patente publicada en propiedad común PCT WO 2005/118245 se puede utilizar a partir de polímero estirénico bromado de polvo seco como glóbulos hechos por este proceso son de buena calidad. Sin embargo, con base en los resultados de pruebas disponibles, los glóbulos hechos de conformidad con esta invención son incluso mejores que los producidos de acuerdo con el documento WO 2005/118245, especialmente en la dureza y/o la alta resistencia a la compresión.

La recuperación de los polímeros estirénicos bromados a partir de la solución por una realización de esta invención implica la selección y operación de una extrusora de desvolatilización en una manera apropiada, tal como se describe aquí, de tal manera que el solvente se vaporiza y puede ser, y preferiblemente, se recoge de la extrusora. Preferiblemente, el solvente recuperado se reutiliza al reciclar a un proceso en el cual el polímero estirénico se bromo utilizando un catalizador de ácido de Lewis. En una realización especialmente preferida de esta invención se proporciona un proceso que comprende llevar a cabo la bromación de un polímero estirénico en una mezcla de reacción en fase líquida bajo presión superior a la atmosférica en un sistema de reacción cerrado de manera que el coproducto, haluro de hidrógeno gaseoso (HX, donde X es un átomo de bromo o cloro) no se libera de dicho sistema de reacción cerrado por separado y aparte de dicha mezcla de reacción hasta que se ha terminado la reacción al inactivar la mezcla de reacción en un medio acuoso de inactivación que destruye el catalizador y disuelve el ácido bromhídrico que forma HX o si se utiliza BrCl como el agente de bromación, el ácido clorhídrico. La fase orgánica que contiene el polímero estirénico bromado y la fase acuosa que contiene el HX se separan uno de otro por un procedimiento de separación de fase tal como sedimentación y drenaje de la fase inferior o el desvío de la fase superior. Preferiblemente, se llevan a cabo lavados acuosos adicionales para eliminar más completamente el HX residual y cualesquiera sales inorgánicas que puedan estar presentes. Si se desea, la fase orgánica se puede someter a la filtración de coalescencia para conseguir la separación esencialmente completa de la fase acuosa de la fase orgánica. Después de concentrar la fase orgánica que contiene el polímero estirénico bromado, luego se introduce la fase orgánica más concentrada en una extrusora de desvolatilización, en donde el solvente se vaporiza y se recupera, y una fusión o flujo del polímero estirénico bromado esencialmente libre de solvente se libera de la extrusora. En los casos donde HX en la fase acuosa es HBr, se prefiere recuperar posteriormente los valores de bromo a partir de la fase acuosa al (i) agotar el vapor de la fase acuosa para eliminar el solvente orgánico residual de la fase acuosa y proporcionar así un producto de ácido bromhídrico apropiado para su uso o venta; (ii) convertir el HBr en la fase acuosa a bromo elemental; o (iii) hacer reaccionar el HBr con una base metálica acuosa para producir una solución de una sal de bromuro de metal apropiada para uso o venta.

Por lo tanto de acuerdo con otra realización descrita aquí, se proporciona un proceso para la preparación de un polímero estirénico bromado, que normalmente tiene un contenido de bromo de por lo menos aproximadamente 50% en peso, y preferiblemente por lo menos aproximadamente 60% en peso, y todavía más preferiblemente por lo menos aproximadamente 67% en peso en la forma de una fusión o flujo del polímero, cuyo proceso comprende:

> bromar un polímero estirénico bajo presión superior a la atmosférica en un solvente vaporizable y en presencia de un catalizador de bromación de ácido Lewis y en un sistema de reacción cerrado en el cual sustancialmente todo el coproducto de haluro de hidrógeno se retiene en la mezcla de reacción;

> inactivar el catalizador para formar de ese modo (i) una fase orgánica que contiene polímero estirénico bromado disuelto, y (ii) una fase acuosa que contiene haluro de hidrógeno;

5 > separar las fases (i) y (ii) entre sí, utilizando filtración de coalescencia, si se desea, para lograr la separación esencialmente completa de las fases, y si la fase (i) tiene una viscosidad menor que la viscosidad extrudible, concentrar la fase orgánica de (i) para formar y mezcla de viscosidad extrudible, dicha concentración preferiblemente se logra mediante el uso de la destilación o la destilación instantánea;

10 > introducir de forma continua la fase orgánica de (i) o la mezcla de viscosidad extrudible en la parte de entrada de líquidos de una extrusora de desvolatilización en operación que tiene una parte de entrada de líquidos y una parte de salida de flujo del polímero o fundido de polímero y por lo menos dos secciones que se pueden operar (a) a temperaturas que difieren entre sí, y (b) bajo presiones que difieren entre sí, una de las por lo menos dos secciones que se dispone corriente arriba de la otra de las por lo menos dos secciones, la extrusora de desvolatilización tiene un aparato recolector de vapor adaptado para recolectar los volátiles formados en estas por lo menos dos secciones; y

15 > operar dicha sección dispuesta corriente abajo a condiciones de mayor temperatura y menor presión que las condiciones de presión y temperatura de dicha sección dispuesta corriente arriba, de modo que (a) un fundido de polímero capaz de fluir o flujo del polímero de dicho polímero se forma dentro de la extrusora de desvolatilización y se libera de por lo menos una salida de fundido de polímero o de flujo del polímero, y (b) los volátiles compuestos predominantemente del solvente liberado del polímero en dichas por lo menos dos secciones pueden ser, y preferiblemente se recolectan por dicho aparato recolector de vapor, el fundido de polímero o flujo del polímero de dicho polímero estirénico bromado que sale de la parte de salida de la extrusora de desvolatilización que contiene un promedio de menos de aproximadamente 10.000 ppm (peso/peso), y preferiblemente menos de aproximadamente 5000 ppm (peso/peso), y aún más preferiblemente menos de aproximadamente 1000 ppm (peso/peso) del solvente orgánico durante el funcionamiento en equilibrio dinámico.

25 La inactivación en la realización anterior puede llevarse a cabo en el reactor en el que solo se ha preparado una tanda de polímero estirénico bromado o más preferiblemente en un recipiente separado. Cuando la bromación se lleva a cabo sobre una base continua, el producto de reacción de bromación se transmite continuamente, mientras que bajo presión en un recipiente o zona separada y en contacto de dicho recipiente o zona con un medio de inactivación acuoso, preferiblemente agua. Durante la inactivación los residuos del catalizador tienden a recolectarse en la fase acuosa y esencialmente todo el haluro de hidrógeno se recoge en el agua. Después de llevar a cabo la separación de fases entre (i) y (ii) en la realización anterior y antes de efectuar la introducción en la parte de entrada de líquidos de la extrusora de desvolatilización, es preferible someter la fase orgánica de (i) a la filtración de coalescencia con el fin de eliminar el agua atrapada que contiene sal(es) disuelta(s) de la fase orgánica que contiene el polímero estirénico bromado.

Producción de glóbulos

35 Entre las diversas realizaciones descritas aquí se presenta un proceso para producir polímeros estirénicos bromados peletizados a partir de una mezcla del polímero estirénico bromado y un solvente vaporizable, cuyo proceso comprende:

40 > formar opcionalmente una mezcla de viscosidad extrudible que comprende un polímero estirénico bromado y un solvente orgánico vaporizable, preferiblemente un solvente orgánico halogenado vaporizable, a partir de una mezcla menos concentrada del mismo que tiene un contenido de polímero estirénico bromado de 40% en peso o menos, siendo el solvente orgánico vaporizable preferiblemente un solvente halogenado en el cual el polímero estirénico bromado se formó por bromación de un polímero estirénico en presencia de un catalizador de ácido de Lewis;

45 > introducir de forma continua una mezcla de viscosidad extrudible que comprende polímero estirénico bromado y un solvente orgánico vaporizable, en la parte de entrada de líquidos de una extrusora de desvolatilización en operación que tiene una parte de entrada de líquidos y una parte de salida de flujo del polímero o fundido de polímero y por lo menos dos secciones que se pueden operar (a) a temperaturas que difieren entre sí, y (b) bajo presiones que difieren entre sí, una de las por lo menos dos secciones que se dispone corriente arriba de la otra de las por lo menos dos secciones, la extrusora de desvolatilización tiene un aparato recolector de vapor adaptado para recolectar los volátiles formados en estas por lo menos dos secciones;

50 > operar dicha sección que se dispone corriente abajo en las condiciones de mayor temperatura y menor presión que las condiciones de temperatura y presión de dicha sección que se dispone corriente arriba, de modo que (a) una fusión capaz de fluir o flujo de dicho polímero se forma dentro de la extrusora de desvolatilización y se libera a la fuerza de la salida de fundido de polímero o flujo del polímero, y (b) los volátiles compuestos predominantemente del solvente liberado del polímero en dichas por lo menos dos secciones pueden ser, y preferiblemente se recolectan por dicho aparato recolector de vapor, el fundido de polímero o flujo del polímero de dicho polímero estirénico

55

bromado que sale de la parte de salida de la extrusora de desvolatilización que contiene un promedio de menos de aproximadamente 10.000 ppm (peso/peso), y preferiblemente menos de aproximadamente 5000 ppm (peso/peso), y aún más preferiblemente menos de aproximadamente 1000 ppm (peso/peso) del solvente orgánico en el funcionamiento en equilibrio dinámico;

5 > hacer que el fundido de polímero o flujo del polímero desde la extrusora de desvolatilización pase a través de una boquilla para producir hebra(s) de desplazamiento del fundido de polímero extrudido o el flujo del polímero;

> permitir y/o provocar que dichas hebras de desplazamiento se solidifiquen (por ejemplo, al permitir y/o provocar una reducción suficiente de la temperatura de la(s) hebra(s) de desplazamiento) y se rompa, subdividan, o de otra forma conviertan en glóbulos del polímero estirénico bromado (por ejemplo, al proporcionar un sistema de vacío debajo de la cinta o banda transportadora para extraer el aire hacia abajo sobre y alrededor de las hebras en la banda, y al aplicar chorros de agua hacia abajo sobre las hebras que se desplazan sobre la cinta o banda transportadora de fuerza suficiente para provocar por lo menos algo de rotura de las hebras, la porosidad de la cinta o banda permitiendo que el agua pase hacia abajo a través de la banda, pero de porosidad suficiente fina para retener las hebras de polímero rotas, subdivididas, o peletizadas en la cinta o en la banda y permitir y/o provocar que las hebras de polímeros rotas, subdivididas, o peletizadas caigan de la cinta o la banda en un clasificador de tamaño por lo que el impacto de la caída puede causar que se produzca alguna rotura adicional de pedazos de hebras);

> someter los glóbulos a clasificación por tamaño (por ejemplo, mediante el uso de técnicas de tamizado apropiadas) para eliminar y recuperar a partir de dicho producto (a) partículas de gran tamaño, si las hay, y (b) finos, si los hay, que pueden estar presentes en dicho producto.

20 En el proceso anterior se prefiere recolectar las partículas de gran tamaño y finos que pueden derivarse de la clasificación por tamaño y reciclarlos, por ejemplo, en la parte de entrada de líquidos de la extrusora de desvolatilización, a cualquier otra entrada apropiada en una parte corriente arriba de dicha extrusora, o al fundido de polímero o flujo de polímero que pasa en la boquilla de manera que las partículas y finos se convierten en parte del fundido de polímero o el flujo del polímero. Al utilizar la primera etapa opcional anteriormente, es preferible someter la solución menos concentrada a destilación instantánea para formar de este modo la solución más concentrada deseada, y también reciclar solvente halogenado recolectado por el aparato recolector de vapor de la extrusora de desvolatilización como por lo menos parte del solvente utilizado en la subsiguiente bromación del polímero estirénico.

30 Aún otra realización descrita aquí, es un proceso para producir polímeros estirénicos bromados peletizados, cuyo proceso comprende:

> cargar una solución que contiene por lo menos aproximadamente 50% en peso de polímero estirénico bromado disuelto en un solvente vaporizable en una extrusora de desvolatilización que se adapta y opera para separar el solvente vaporizable de dicho polímero y forma como material extrudido un fundido de polímero o flujo del polímero de dicho polímero;

35 > hacer que el material extrudido pase a través de una boquilla para formar de este modo una o más hebras de desplazamiento de polímero estirénico bromado no adulterado fundido, preferiblemente el polímero estirénico aniónico no adulterado; y

> peletizar dichas hebras al permitir y/o provocar que dicha(s) hebra(s) de desplazamiento se solidifiquen (por ejemplo, al permitir y/o provocar una reducción suficiente de la temperatura de la(s) hebra(s) de desplazamiento) y se rompa, subdividan, o de otra forma conviertan en glóbulos del polímero estirénico bromado (por ejemplo, al proporcionar un sistema de vacío debajo de la cinta o banda transportadora para extraer el aire hacia abajo sobre y alrededor de las hebras en la banda, y al aplicar chorros de agua hacia abajo sobre las hebras que se desplazan sobre la cinta o banda transportadora, de fuerza suficiente para hacer que por lo menos alguna rotura de las hebras, la porosidad de la cinta o banda lo que permite que el agua pase hacia abajo a través de la banda, pero de porosidad suficientemente fina para retener las hebras de polímero rotas, subdivididas, o peletizadas en la cinta o banda y permitir y/o provocar que las hebras de polímero rotas, divididas, o peletizadas caigan de la cinta o banda en un clasificador de tamaño, por lo que el impacto de la caída puede causar que se produzca alguna rotura adicional de pedazos de hebras); y

50 > someter los glóbulos a clasificación por tamaño (por ejemplo, mediante el uso de técnicas de tamizado apropiadas) para eliminar y recuperar a partir de dicho producto (a) partículas de gran tamaño, si las hay, y (b) finos, si los hay, que pueden estar presentes en dicho producto.

Todavía otra realización descrita aquí es un proceso para la preparación de un polímero estirénico bromado peletizado que normalmente tiene un contenido de bromo de por lo menos aproximadamente 50% en peso, y preferiblemente por lo menos aproximadamente 60% en peso, y aún más preferiblemente por lo menos

aproximadamente 67% en peso en la forma de un fundido de polímero o flujo del polímero, cuyo proceso comprende:

- 5 > bromar un polímero estirénico bajo presión superior a la atmosférica en un solvente vaporizable y en presencia de un catalizador de bromación de ácido Lewis y en un sistema de reacción cerrado en el cual sustancialmente todo el coproducto de haluro de hidrógeno se retiene en la mezcla de reacción;
- > inactivar el catalizador para formar de ese modo (i) una fase orgánica que contiene polímero estirénico bromado disuelto que tiene un contenido de bromo citado anteriormente y (ii) una fase acuosa que contiene haluro de hidrógeno;
- 10 > Separar dichas fases entre sí, y preferiblemente someter la fase orgánica que contiene el polímero estirénico bromado disuelto a una filtración de coalescencia;
- > concentrar la fase orgánica que contiene el polímero estirénico bromado disuelto a una viscosidad apropiada para su uso en una extrusora de desvolatilización;
- 15 > introducir de forma continua la fase orgánica que contiene el polímero estirénico bromado disuelto en la parte de entrada de líquidos de una extrusora de desvolatilización en operación que tiene una parte de entrada de líquidos y una parte de salida de flujo del polímero o fundido de polímero y por lo menos dos secciones que se pueden operar (a) a temperaturas que difieren entre sí, y (b) bajo presiones que difieren entre sí, una de las por lo menos dos secciones que se dispone corriente arriba de la otra de las por lo menos dos secciones, la extrusora de desvolatilización tiene un aparato recolector de vapor adaptado para recolectar los volátiles formados en estas por lo menos dos secciones;
- 20 > operar dicha sección dispuesta corriente abajo a condiciones de mayor temperatura y menor presión que las condiciones de presión y temperatura de dicha sección dispuesta corriente arriba, de modo que (a) un fundido de polímero capaz de fluir o flujo del polímero de dicho polímero se forma dentro de la extrusora de desvolatilización y se libera de la salida de fundido de polímero o flujo del polímero, y (b) los volátiles compuestos predominantemente del solvente liberado del polímero en dichas por lo menos dos secciones pueden ser, y preferiblemente se recolectan por dicho aparato recolector de vapor, el fundido de polímero o flujo del polímero de dicho polímero estirénico bromado que ha salido de la parte de salida de la extrusora de desvolatilización que contiene un promedio de menos de aproximadamente 10.000 ppm (peso/peso), y preferiblemente menos de aproximadamente 5000 ppm (peso/peso), y aún más preferiblemente menos de aproximadamente 1000 ppm (peso/peso) del solvente orgánico en el funcionamiento en equilibrio dinámico;
- 25 > hacer que el fundido de polímero o flujo del polímero desde la extrusora de desvolatilización pase a través de una boquilla para producir hebra(s) de desplazamiento de la fusión o el flujo del polímero extrudido;
- 30 > permitir y/o provocar que la(s) hebra(s) de desplazamiento se solidifiquen (*por ejemplo*, al permitir y/o provocar una reducción suficiente de la temperatura de la(s) hebra(s) de desplazamiento) y se rompan, subdividan, o de otra manera se conviertan en glóbulos del polímero estirénico bromado (*por ejemplo*, al proporcionar un sistema de vacío debajo de la cinta o banda transportadora para extraer el aire hacia abajo sobre y alrededor de las hebras en la banda, y al aplicar chorros de agua hacia abajo sobre las hebras que se desplazan sobre la cinta o banda transportadora de fuerza suficiente para provocar por lo menos algo de rotura de las hebras, la porosidad de la cinta o banda que permite que el agua pase hacia abajo a través de la banda, pero de porosidad suficientemente fina para retener las hebras de polímero rotas, subdivididas, o peletizadas en la cinta o en la banda y permitir y/o provocar que las hebras del polímero rotas, subdivididas, o peletizadas caigan de la cinta o la banda en un clasificador de tamaño por lo que el impacto de la caída puede causar que se produzca alguna rotura adicional de pedazos de hebras); y
- 35 > someter los glóbulos a clasificación por tamaño (*por ejemplo*, mediante el uso de técnicas de tamizado apropiadas) para eliminar y recuperar de dicho producto (a) partículas de gran tamaño, si las hay, y (b) finos, si los hay, que pueden estar presentes en dicho producto.

45 Extrusora de desvolatilización

En la realización de los diversos procesos de esta invención, las extrusoras de desvolatilización disponibles comercialmente se pueden adaptar con éxito para uso en la práctica de dichos procesos. La extrusora puede ser de configuración de un solo tornillo, configuración de doble tornillo co-giratorio, o configuración de doble tornillo contra-rotación. Se prefieren las extrusoras de desvolatilización de contra-rotación de doble tornillo no engranado. La máquina debe ser equipada con una parte de entrada de líquidos en la parte de alimentación de la extrusora y una parte de salida de fusión o flujo del polímero en la parte de descarga de la extrusora. También debe tener a lo largo de la longitud del tornillo(s) por lo menos dos secciones de carcasa, y preferiblemente cuatro o más secciones de carcasa, que pueden ser operadas de forma independiente (a) a temperaturas (preferiblemente temperaturas

ajustables) que difieren unas de las otras y (b) presiones (preferiblemente presiones ajustables) que difieren las unas de las otras.. Por lo menos algunas de las secciones de la mitad o corriente abajo deben ser capaces, y preferiblemente todas las secciones deben ser capaces de, proporcionar la temperaturas internas lo suficientemente altas como para formar un fundido de polímero o flujo del polímero del polímero(s) estirénico(s) bromado(s), que se van a utilizar en la máquina. Por lo general, será suficiente una variación de la temperatura de hasta aproximadamente 350 °C. El calor generado por la fricción dentro de la máquina debe, por supuesto, ser tenido en cuenta en el ajuste de las temperaturas de los segmentos o zonas en los que la fusión del polímero o el flujo del polímero están siendo procesados por la máquina. También por lo menos alguna de las secciones de la mitad o corriente abajo, y preferiblemente todas las secciones, se deben adaptar para operar independientemente a presiones reducidas en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 500 mm de Hg. La extrusora de desvolatilización se debe utilizar en conjunto con el aparato recolector de vapor adaptado para recolectar todos los volátiles formados en cada una de las secciones. El paso de los elementos de tornillo con paletas hacia adelante se debe adaptar para proporcionar un flujo continuo de los contenidos de la extrusora para maximizar la tasa de producción. Si es necesario, o deseable, debido a las características del polímero estirénico bromado en particular que se va a procesar, los elementos del tornillo también pueden contener elementos de paletas inversas para una mezcla más intensiva y/o elementos cilíndricos para crear un sello. Los fabricantes de dichas máquinas pueden adaptar el tipo y/o el paso de los tornillos para lograr tasas satisfactorias de flujo y mezclar una vez que se proporcionan las muestras del polímero estirénico bromado particular que se va a procesar, en una extrusora de desvolatilización apropiada. El funcionamiento continuo de la extrusora de desvolatilización es el modo especialmente preferido de operación, aunque es posible practicar por lo menos alguno de los procesos de esta invención, *por ejemplo*, procesos para la recuperación de los polímeros estirénicos bromados de las soluciones, como las operaciones por tandas.

Se puede hacer uso de las máquinas extrusoras de desvolatilización proporcionadas por los fabricantes comerciales de dichos equipos.

Para alguien no familiarizado con las extrusoras que incluyen extrusoras de desvolatilización, su diseño y su funcionamiento, se puede hacer referencia a Chris Rauwendaal, *Polymer Extrusion*, 4th Edition, Hanser Gardner Publications, Inc., Cincinnati, Ohio para otros detalles conocidos y disponibles para los expertos comunes en la técnica. Véase también las Patentes Estadounidenses Nos. 3,082,816 y 4,110,843.

Realización ilustrativa del proceso preferido

Un extrusora de desvolatilización se hace funcionar a un perfil apropiado de temperatura y presión para provocar que el polímero estirénico aniónico bromado que va a ser liberado sustancialmente del solvente en la(s) sección(es) corriente arriba y llegar a ser por lo menos altamente ablandado si no fundido en la(s) sección(es) media y/o de corriente abajo. El perfil de temperatura utilizado por lo tanto variará algo dependiendo de la composición del polímero estirénico aniónico bromado que va a ser procesado.

El material extrudido de la máquina pasa a través de una placa de boquilla y las hebras continuas resultantes se dejan caer sobre una cinta transportadora porosa en movimiento.

Los contenidos de la cinta y cualquiera de los contenidos anteriores de la cinta transportadora que pueden estar surgiendo desde el extremo de la cinta transportadora se hace que caiga en un clasificador que separa los glóbulos y finos uno del otro. Dicha caída en el clasificador también puede causar que se produzca alguna rotura. El clasificador puede incluir, por ejemplo, una malla esencialmente dispuesta horizontalmente que se hace vibrar de un lado a otro en sentido longitudinal. Una máquina particularmente apropiada de este tipo es un Clasificador Vibratorio tal como está disponible de The Witte Company, Inc.

En una operación típica, la cinta transportadora utilizada es de aproximadamente 14 pies de largo y se opera a una velocidad en el rango de aproximadamente 100 a aproximadamente 200 pies/min. El aire forzado y el agua utilizados en la nebulización de las hebras normalmente están a temperatura ambiente, pero si se desea, se pueden calentar con el fin de reducir el choque térmico. La distancia de la gota desde el extremo de la cinta transportadora al tamiz del clasificador normalmente está en el rango de aproximadamente 18 a aproximadamente 36 pulgadas.

En cualquiera de los procesos de peletización realizados correctamente descritos aquí utilizando como la carga para la extrusora de desvolatilización una solución al 50% en peso en bromoclorometano de poliestireno aniónico bromado, cuyo poliestireno aniónico bromado tiene un contenido de bromo de por lo menos 50% en peso (preferiblemente por lo menos 60% en peso, y más preferiblemente por lo menos 67% en peso), debería ser posible producir un producto en donde no más de aproximadamente 5% en peso, preferiblemente no más de aproximadamente 3% en peso, y más preferiblemente no más de aproximadamente 1 % en peso son finos o polvos que pasan a través de tamiz No. 40 estándar Estadounidense. Por lo tanto, los procesos de peletización de esta invención son altamente eficiente; sólo se recolectan pequeñas cantidades de dichos finos y se reciclan preferiblemente en la operación de peletización general.

Volviendo ahora a los Dibujos, la Figura 1 representa en formato de diagrama de bloque muchas de las etapas incluidas en operaciones de proceso preferidas de esta invención de los cuales todas o algunas de las etapas descritas se pueden utilizar, dependiendo de la realización particular que se utiliza. La secuencia mostrada en la Figura 1 es típica, pero se pueden hacer cambios o adiciones apropiados en la secuencia tales como la inserción de etapas de separación, etapas de lavado u otras etapas de procesamiento similares, no mostradas en la Figura 1. Por lo tanto, siempre y cuando se lleve a cabo la desvolatilización como en **IX**, una realización de esta invención puede comenzar en cualquier etapa en o antes de **IX**, y las etapas anteriores y/o posteriores de **IX** se pueden insertar u omitir de la secuencia representada siempre y cuando se logre un resultado conforme a esta invención. Como se ve en la Figura 1, algunas realizaciones de esta invención comienzan con **I**, bromación de polímero estirénico para formar el polímero estirénico bromado. Opcionalmente, el co-producto, haluro de hidrógeno (HBr o HCl) se puede retirar de la mezcla de reacción. Alternativamente, el co-producto de haluro de hidrógeno se mantiene en la mezcla de reacción para servir como un co-solvente. Cuando se ha alcanzado el grado deseado de bromación, la reacción de bromación aromática se termina como en **II**, mediante la adición de una cantidad apropiada de agua para desactivar el catalizador. Cuando el co-producto, haluro de hidrógeno se ha mantenido con la mezcla de reacción, esta desactivación del catalizador se lleva a cabo en un sistema cerrado que opera bajo presión para retener el co-producto de haluro de hidrógeno con la mezcla de reacción, cuando dicha técnica está siendo utilizada en lugar de la ventilación y recolección de este co-producto anterior en la operación. En cualquier caso, la mezcla de reacción con la totalidad o sólo una parte del co-producto HX se desactiva, con agua o agua que contiene otros componentes tales como sulfito de sodio como en **III**. El haluro de hidrógeno se puede recuperar como ácido bromhídrico o ácido clorhídrico. Se prefiere el uso de la secuencia de **II** y **III**. Sin embargo, es posible eliminar **II** y llevar a cabo la desactivación como en **III** mediante el bombeo de la mezcla de reacción en agua o sulfito de sodio acuoso. Las fases acuosa y orgánica se separan como en **IV**. La fase orgánica que contiene el polímero estirénico bromado luego se puede lavar con una base acuosa tal como una solución acuosa de hidróxido de sodio como en **V**, para eliminar el HBr y/o HCl residual.

En algunas realizaciones preferidas, es deseable someter la fase orgánica que por lo general consiste esencialmente en una solución de hasta aproximadamente 40% en peso de polímero estirénico bromado en un solvente orgánico además de un poco de agua residual y las sales, para la filtración de coalescencia como en **VI**, para eliminar el agua atrapada y las sales disueltas de la fase orgánica. En algunas realizaciones de esta invención se continúa el procesamiento de dicha fase orgánica. En otras realizaciones una fase orgánica que por lo general consiste esencialmente en una solución de hasta aproximadamente 40% en peso de polímero estirénico bromado en un solvente orgánico y que puede o no puede haber sido sometido a la filtración de coalescencia, se utiliza como material de partida para la extrusión de desvolatilización. En tal caso, dicha fase orgánica se concentra como en **VII**, para formar una mezcla de viscosidad extrudible por lo general por destilación o destilación instantánea para eliminar una parte apropiada del solvente orgánico de la mezcla de fase orgánica. Preferiblemente, el solvente eliminado de la mezcla se recupera para su reutilización. En realizaciones en las que una mezcla de fase orgánica inicial es de un polímero estirénico bromado de peso molecular suficientemente alto como para producir una mezcla que ya es de viscosidad extrudible, se puede eliminar dicha etapa de concentración de **VII**. Antes de procesar la mezcla de la viscosidad extrudible para realizar desvolatilización en una extrusora de desvolatilización, es deseable precalentar la mezcla como en **VIII**. Tal precalentamiento puede llevarse a cabo en una extrusora de desvolatilización si está equipado con la sección de precalentamiento, o en un recipiente o zona de precalentamiento separado, si la extrusora de desvolatilización no está equipada con una sección de precalentamiento. Dicho precalentamiento normalmente facilita el funcionamiento de la extrusora de desvolatilización, y por lo tanto se utiliza preferiblemente en el proceso.

En algunas realizaciones descritas aquí, el procesamiento de dicha mezcla de viscosidad extrudible se continúa después de la realización de **V**, **VI**, o **VII**, mientras que en otras realizaciones dicha mezcla se utiliza como un material de partida. En tal caso, una mezcla de viscosidad extrudible, preferiblemente después de por lo menos la formada a través de la concentración como en **VII**, se procesa en una extrusora de desvolatilización como en **IX**, para formar una fusión o flujo del polímero estirénico bromado y una fase de vapor separada de solvente orgánico que preferiblemente se recupera y se condensa para su reutilización como un solvente. A continuación, la fusión o el flujo se somete a la recuperación del producto como en **X-A** o se somete a peletización como en **X-B**, o una parte de la fusión se somete a la recuperación del producto como en **X-A** y otra parte (por lo general todo el resto de la fusión o de flujo) se somete a peletización como en **X-B**. La recuperación de producto como en **X-A** puede ser tan simple como la recolección o la recuperación de fusión o flujo del polímero estirénico bromado de una extrusora de desvolatilización. Las Figuras 2 y 3 ilustran una forma preferida de llevar a cabo la operación de peletización.

Haciendo referencia ahora a un sistema preferido que implica la formación de glóbulos como se representa esquemáticamente en las Figuras 2 (vista superior) y 3 (vista lateral) en donde los mismos números representan partes similares, una mezcla de viscosidad extrudible que comprende el polímero estirénico bromado, preferiblemente polímero estirénico aniónico bromado, que contiene normalmente por lo menos 50% en peso de bromo y un solvente, preferiblemente un solvente halogenado, se carga a la línea **10** en la entrada **12** de la extrusora de desvolatilización **11** equipada con una sección de precalentamiento (no mostrada). Si la extrusora de desvolatilización **11** no está equipada para ello, la mezcla se carga preferiblemente a un precalentador separado o zona de precalentamiento (no mostrada). En cualquiera de los casos la mezcla se precalienta preferiblemente a una

temperatura en el rango de aproximadamente 165 a aproximadamente 185 °C, y luego se procesa en la extrusora de desvolatilización de manera que la mezcla se desvolatiliza, por ejemplo, sustancialmente libre del solvente halogenado y otras sustancias volátiles que pueden estar presentes, por la aplicación de calor suficiente y a presión reducida. Dependiendo del diseño de la extrusora de desvolatilización **11**, la mayor parte de los volátiles puede ser descargada a través de un orificio de ventilación situado en la parte posterior de la entrada **12**. En cualquier caso, además corriente abajo en la extrusora de desvolatilización **11**, los contenidos de la extrusora alcanzar un estado semi-sólido capaz de fluir como un fundido de polímero y/o un flujo del polímero del polímero estirénico bromado y la fusión o el flujo se descarga a través de la boquilla **18** por medio de la cual hebras, normalmente hebras continuas, del polímero se extruyen de la boquilla sobre la cinta transportadora en movimiento **20**. En el sistema representado, la cinta **20** se inclina hacia arriba de tal manera que el extremo remoto de la parte superior de la cinta normalmente es de aproximadamente 18 a aproximadamente 36 pulgadas por encima de clasificador vibratorio **30**. El sistema de aerosol indicado generalmente como **33** forma y dispensa una niebla o vaporización de agua sobre las hebras del polímero caliente en la parte superior de la cinta **20** que se desplaza en la dirección mostrada por la flecha **35**. A continuación, las hebras enfriadas se transportan por la cinta **20** mediante cuchillas de aire **37,37** que cortan o rompen por lo menos una parte de las hebras en glóbulos. En la parte inferior de la cinta **20** en la proximidad de la ubicación de cuchillas de aire **37,37** están las entradas de vacío **39,39** de un sistema colector de vacío convencional (no mostrad0) que extrae el agua residual y los finos de la parte inferior de la cinta **20**. Los glóbulos resultantes se descargan en el extremo exterior superior de la cinta **20** y caen por la influencia de la gravedad sobre la superficie superior operativa del clasificador **30**, que puede ser un clasificador vibratorio. El impacto de la caída puede resultar en la formación de glóbulos de adición a través de la rotura de las piezas más grandes que caen de la cinta **20**. Así, los glóbulos en el sistema representado en las Figuras 2 y 3 se forman principalmente en la región que se extiende desde las cuchillas de aire **37, 37** e incluyendo el clasificador **30**. Los finos se separan por y se recolectan dentro de clasificador **30** que transfiere continuamente los glóbulos restantes después de la separación en el dispositivo de transferencia **40** tal como un transportador segmentado o elevador de cangilones dispuesto para recibir y transmitir los gránulos hacia delante y hacia arriba hasta una altura apropiada para la carga de los glóbulos a un contenedor de envasado **50** de trabajo pesado apropiado, tal como un contenedor Supersack o Gaylord. Si, se forman finos en dicha etapa de envasado debido a la rotura de los glóbulos, esto se puede minimizar o eliminar por la reducción de la altura de la caída del dispositivo de transferencia al contenedor de envasado.

La Figura 4 de los dibujos ilustra una secuencia preferida de las etapas que utilizan un proceso general de esta invención en el cual se producen gránulos o pastillas de polímeros estirénicos bromados no adulterados. La descripción anterior se relaciona con la Figura 1 en lo relativo a la formación de glóbulos se aplica igualmente a la Figura 4, excepto para la última etapa. En la Figura 4, la última etapa involucra la formación de gránulos o pastillas utilizando procedimientos y aparatos apropiados.

La combinación de desvolatilización seguida de formación de gránulos o pastillas utilizando un aparato tal como está disponible en el mercado abierto proporciona una serie de importantes ventajas técnicas y económicas. En primer lugar, el uso de esta combinación de operaciones elimina la necesidad de un recipiente de precipitación a escala muy grande (*por ejemplo*, 16.000 galones), en el cual el polímero estirénico aniónico bromado se precipita a partir de la masa de reacción en agua caliente. También se eliminan otros elementos asociados tales como una centrífuga para recuperar los sólidos de la fase líquida y un secador a gran escala para secar el producto. La eliminación de dicho equipo a gran escala también permite que el proceso general sea operado en un espacio más pequeño. Además, los costes operativos, que incluyen los requisitos de energía de calor se reducen significativamente, se pueden reciclar las partes sustanciales del solvente utilizado en el proceso (es decir, que procede de la extrusora de desvolatilización) sin secado, y el proceso en general tiene la capacidad adicional de purgar las impurezas volátiles o los co-productos de los extremos pesados formados en el proceso. Por ejemplo, durante las operaciones en tandas continuas o repetitivas, una pequeña parte del solvente, preferiblemente bromoclorometano, se convierte en dibromometano y es muy ventajoso purgar este material por lo menos periódicamente del solvente que se recicla en el proceso.

Ilustrativo de un aparato disponible comercialmente que se puede adaptar para su uso en la formación de los gránulos o pastillas es el sistema disponible de Kaiser Steel Belt Systems GmbH designado como Pastillation System Rollomat®. El equipo de este tipo y su funcionamiento no sólo se describe en el material promocional disponible de Kaiser Steel Belt Systems GmbH, sino también en la Patentes Estadounidenses Nos. 5,198,233 y 5,278,132.

Procedimientos analíticos

Si se considera necesario o conveniente, se puede emplear cualquier procedimiento analítico fiable tal como se informa en la bibliografía en la determinación de dicho análisis o propiedades. En cualquier caso dudoso o controvertido, se recomiendan los siguientes procedimientos:

1) Contenido de bromo - Ya que los polímeros estirénicos bromados tienen una buena, o por lo menos satisfactoria, solubilidad en solventes tales como tetrahidrofurano (THF), la determinación del contenido total de bromo para un polímero estirénico bromado se logra fácilmente al utilizar técnicas de fluorescencia de rayos X convencionales . La

muestra analizada es una muestra diluida, es decir $0.1 \pm 0,05$ g de poliestireno bromado en 60 ml de THF. El espectrómetro de XRF puede ser un Espectrómetro de Phillips PW1480. Una solución estandarizada de bromobenceno en THF se utiliza como estándar de calibración.

5 2) Resistencia a la compresión - La prueba de resistencia a la compresión utiliza un aparato de compresión de Sintech® 1/S (MTS Systems Corporation, Edenprairie, Minnesota) equipado con el software Testworks, cuyo software se instala en el aparato de compresión 1/S, que se suministra por MTS Systems Corporation. El aparato de compresión 1/S incluye una celda de carga horizontal en interfaz con un ordenador, un micrómetro digital también en interfaz con el ordenador, y un pistón impulsado por tornillo vertical que está dispuesto por encima de la celda de carga y adaptado para aplicar una fuerza hacia abajo perpendicular a la celda de carga. El procedimiento para medir la resistencia a la compresión consiste en medir la longitud del glóbulo con el micrómetro para proporcionar una entrada digitalizada en el ordenador. A continuación, el glóbulo se coloca en su extremo en la celda de carga con el pistón en contacto con el borde superior del glóbulo. A continuación, el aparato se activa con lo cual el pistón comienza a aplicar una fuerza creciente progresivamente hacia abajo al glóbulo. Al mismo tiempo, la celda de carga mide continuamente la fuerza hacia abajo que se aplica al glóbulo, y la entrada de dichas mediciones se transmite al ordenador. Cuando la fuerza aplicada alcanza el punto donde la cantidad de fuerza disminuye de repente a 10% de la fuerza inmediatamente anterior, el glóbulo ha alcanzado el punto de ruptura, y la aplicación de la fuerza se termina inmediatamente por el programa de software. De las entradas al ordenador, se proporcionan dos valores, a saber, las libras de fuerza en el punto de ruptura del glóbulo y las libras de fuerza por pulgada de longitud del glóbulo en el punto de ruptura. Así, entre mayor es la fuerza aplicada, mayor es la resistencia a la compresión. En la prueba se seleccionan al azar 13 glóbulos y se utilizan en la prueba. El único requisito es que los gránulos seleccionados deben tener porciones de extremo planas con el fin de que descansen de plano, y estén verticalmente, en la celda de carga y con el extremo superior plano ajustando de plano contra la superficie inferior del pistón.

25 3) Peso molecular y Polidispersidad – los valores de peso molecular de los polímeros estirénicos se obtienen mediante GPC utilizando una bomba de HPLC Waters modelo 510 y, como detectores, un Detector de Índice Refractivo Waters, Modelo 410 y un Detector de Dispersión de Luz de Precisión, Modelo PD2000, o un equipo equivalente. Las columnas son Waters, μ Styragel, 500Å, 10.000Å y 100.000 Å. El inyector automático es un Shimadzu, Modelo Sil 9A. Un patrón de poliestireno ($M_w = 185.000$) se utiliza rutinariamente para verificar la exactitud de los datos de dispersión de luz. El solvente utilizado es tetrahidrofurano, grado HPLC. El procedimiento de ensayo utilizado implica disolver 0,015-0,020 g de la muestra en 10 ml de THF. Una alícuota de esta solución se filtra y se inyectan 50 μ l en las columnas. La separación se analiza utilizando el software proporcionado por los detectores de precisión para el Detector de Dispersión de Luz PD 2000. El instrumento proporciona resultados en términos de peso molecular promedio ponderado y también en términos de número de peso molecular promedio. Por lo tanto, para obtener un valor de polidispersidad, el valor de peso molecular promedio ponderado se divide por el valor para el número de peso molecular promedio.

35 4) Para determinar la cantidad de solvente orgánico retenido en una muestra de polímero estirénico bromado, se adquieren los espectros de protón RMN, utilizando un instrumento Bruker DPX 400 MHz para soluciones de aproximadamente 20% en peso de polímero estirénico bromado en una relación de volumen 5/2 de disulfuro de carbono/diclorometano- d_2 (un experimento de pulso de 30 grados, 8 barridos y 15 segundos de retardo del pulso). Las integrales del polímero estirénico bromado se obtienen junto con la(s) integral(es) para el componente de solvente orgánico. Utilizando los valores de peso molecular apropiados con dichas integral(es), se calcula la cantidad de solvente orgánico en el polímero.

Procesos continuos

45 Mientras que los procesos de esta invención se pueden llevar a cabo como procesos en tandas, en donde se procesa una cantidad dada de material de carga y luego se cierra la operación, se prefiere llevar a cabo los procesos descritos aquí sobre una base continua, donde sólo se cierra periódicamente la operación *por ejemplo*, para la reparación o mantenimiento de equipos. Los procesos continuos preferidos descritos aquí producen ya sea la fusión o el flujo altamente puro del polímero estirénico libre de radicales bromado o glóbulos altamente puros de polímero estirénico libre de radicales bromado. Los procesos continuos especialmente preferidos de esta invención producen ya sea la fusión o el flujo altamente puro del polímero estirénico aniónico bromado o glóbulos altamente puros del polímero estirénico aniónico bromado. Común a estos procesos continuos son todas o algunas de las operaciones descritas en forma de diagrama de bloques en la Figura 1.

Glóbulos de la invención

De acuerdo con esta invención, los polímeros estirénicos bromados peletizados se producen teniendo pocas, si las hay, partículas finas o polvos.

55 Los glóbulos novedosos de esta invención se componen de polímero estirénico aniónico bromado no adulterado, preferiblemente poliestireno aniónico bromado no adulterado, que tiene las siguientes características:

A) un contenido de bromo de por lo menos aproximadamente 50% en peso, preferiblemente por lo menos aproximadamente 60% en peso, más preferiblemente por lo menos aproximadamente 64% en peso, y todavía más preferiblemente en el rango de aproximadamente 67 a aproximadamente 71% en peso;

5 B) una resistencia a la compresión promedio en la Prueba de Resistencia a la Compresión de por lo menos aproximadamente 28 libras por pulgada cuadrada, y preferiblemente de por lo menos aproximadamente 32 libras por pulgada cuadrada;

10 C) un rango de tamaño de partícula en el cual por lo menos aproximadamente 70% en peso, y preferiblemente por lo menos aproximadamente 75% en peso, de los glóbulos son retenidos en un tamiz No. 40 estándar Estadounidense y no más de aproximadamente 30% en peso y preferiblemente no más de alrededor del 25% en peso, se mantienen en un tamiz No. 5 estándar Estadounidense.

15 Más preferiblemente por lo menos aproximadamente 80% en peso, aún más preferiblemente por lo menos aproximadamente 85% en peso, y aún más preferiblemente por lo menos aproximadamente 90% en peso, de los glóbulos son retenidos en un tamiz No. 40 estándar Estadounidense y, respectivamente, más preferiblemente no más de aproximadamente 20% en peso, aún más preferiblemente no más de aproximadamente 15% en peso, e incluso más preferiblemente no más de aproximadamente 10% en peso, se retienen en un tamiz No. 5 estándar Estadounidense.

Gránulos o pastillas que pueden producirse mediante el uso de esta invención

20 Para simular un proceso de esta invención, se producen las pastillas y se someten a pruebas para determinar su resistencia a la compresión. Utilizando un sistema de formación de pastillas Rollormat®, (Kaiser Steel Belt Systems), el poliestireno aniónico bromado que tiene un contenido de bromo de aproximadamente 68% y un índice de flujo de fusión a 220 °C y 2,16 kilogramos de carga, de 4 a 35 gramos por 10 minutos se sometió a formación de pastillas. Sustancialmente se formaron pastillas uniformes y se solidificaron en la cinta de acero de desplazamiento refrigerada con agua. Una muestra de estas pastillas se recolecta para determinación de las propiedades físicas. En particular, se llevaron a cabo pruebas para medir tanto la altura de 13 pastillas seleccionadas al azar, producidas en el proceso que acabamos de describir y la resistencia a la compresión de las pastillas seleccionadas. El aparato utilizado en estos ensayos era un instrumento Sintech 1/S. El procedimiento utilizado implicó lo siguiente:

1) seleccionar al azar 13 pastillas de la muestra sometida a prueba y medir la altura de cada pastilla de su base plana al pico de su cúpula;

30 2) colocar una pastilla sobre la placa de acero sin relleno estacionaria del instrumento de manera que la superficie plana de la pastilla se apoye en la placa de acero con el pico de la cúpula de la pastilla directamente debajo de la cruceta móvil del instrumento sobre el cual se sujeta una celda de carga de 50 libras. Se sujeta a la celda de carga un eje cilíndrico que es plano en su extremo inferior, que entrará en contacto directo con el pico de la cúpula de la pastilla;

3) bajar la cruceta hasta 0,002 pulgadas de la pico de la cúpula;

35 4) bajar la cruceta mediante el accionamiento de tornillo motorizado del instrumento a una velocidad de 0.2 pulgadas por minuto hasta que se triture la pastilla, en cuyo punto se registra la carga máxima, y se calcula la resistencia a la compresión en libras por pulgada.

40 El procedimiento anterior se repite individualmente con cada una de las 13 pastillas seleccionadas al azar de la muestra de pastillas sometidas a la prueba. La resistencia a la compresión se determina en cada uno de los respectivos 13 casos al dividir a carga máxima (en libras) por la altura (en la fracción de una pulgada) de la pastilla respectiva sometida a la prueba.

45 La Tabla 1 resume los resultados de las 13 pruebas individuales, los valores medios obtenidos, las desviaciones estándar de los valores obtenidos y los valores mínimo y máximo obtenidos en la prueba. En la Tabla 1, los gránulos o pastillas se denominan simplemente como pastillas para economía de espacio. Las abreviaturas utilizadas y su significado son los siguientes: in., significa pulgada; lbs., significa libras fuerza; Avg., significa la media; Std. Dev., significa la desviación estándar; Min., significa mínimo; y Max., significa máximo.

TABLA 1

Pastilla No.	Altura de Pastilla, pulgadas	Carga Pico Aplicada, libras	Energía para comprimir, lbs/in.
1	0,207	12,97	62,66
2	0,213	7,56	35,49
3	0,219	14,52	66,30
4	0,208	10,23	49,18
5	0,213	9,26	43,47
6	0,199	8,00	40,20
7	0,224	7,34	32,77
8	0,207	14,67	70,87
9	0,200	10,08	50,40
10	0,214	10,23	47,80
11	0,204	10,00	49,02
12	0,219	7,85	35,84
13	0,220	7,19	32,68
Promedio	0,211	9,99	47,44
Std. Dev.	0,008	2,60	12,68
Min.	0,199	7,19	32,7
Max.	0,224	14,67	70,9

Uso de glóbulos o gránulos o pastillas como retardantes de llamas

5 Los glóbulos de esta invención y los gránulos/pastillas producidos de acuerdo con esta invención se pueden utilizar como retardantes de llama en una amplia variedad de polímeros termoplásticos. Entre dichos polímeros están los poliésteres termoplásticos, tales como tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de trimetileno, tereftalato de policiclohexileno; poliamidas termoplásticas, tales como nylon 6, nylon 6,6, nylon 6,12; policarbonatos; óxidos de polifenileno, tales como poli (óxido de 2,6-dimetilfenileno); polisulfonas; poliestireno u otros homopolímeros estirénicos; copolímeros de dos o más monómeros estirénicos tales como copolímeros de estireno, 10 viniltolueno, etilestireno, tert-butilestireno, α -metilestireno, vinilnaftaleno, etc.; homopolímeros o copolímeros vinilaromáticos modificados con caucho (*por ejemplo*, poliestireno de alto impacto); polímeros de acrilato o metacrilato tales como etileno-acrilato de metilo, etileno-acrilato de etilo, etileno-acrilato de butilo, poli (metacrilato de metilo); copolímeros etilenvinilacetato; copolímeros y terpolímeros con base en acrilonitrilo tales como acrilonitrilebutadieno-estireno (ABS) y estireno-acrilonitrilo (SAN); poliolefinas, tales como polietileno, polipropileno, 15 poli (1-buteno), y copolímeros de etileno con una o más olefinas superiores de vinilo, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno; y mezclas, aleaciones, o materiales compuestos de diferentes polímeros tales como por ejemplo una mezcla de poli (óxido de 2,6-dimetilfenileno) y poliestireno, una mezcla de policarbonato y poliestireno, y mezclas similares. Polímeros adicionales que pueden ser retardantes de llama mediante el uso con los mismos aditivos retardantes de llama peletizados de esta invención incluyen copolímeros de bloque de caucho 20 tales como estireno-etileno-etileno-etileno, estireno-etileno-propileno-etileno, estireno-etileno-butileno-etileno; poliuretanos; resinas epoxi; resinas fenólicas; elastómeros tales como el caucho natural, caucho de butilo, GRS, GRN, EPDM; polisiloxanos. Adicionalmente, el polímero puede ser, cuando sea apropiado, entrecruzado por medios

químicos o por radiación. Un gran número de polímeros libres de retardantes de llama apropiados para uso en la práctica de esta invención se pueden obtener a partir de un número de fuentes comerciales.

Un grupo preferido de polímeros de sustrato que pueden ser efectivamente retardante de llama, mediante el uso de los glóbulos de esta invención son poliésteres. Los poliésteres termoplásticos, a menudo denominados tereftalatos de polialquileno, son productos de reacción de ácido dicarboxílico aromático o derivados reactivos de los mismos, tales como ésteres metílicos o anhídridos, y dioles alifáticos, cicloalifáticos, o aralifáticos, y mezclas de dichos productos de reacción. Ejemplos de dichos poliésteres termoplásticos incluyen tereftalato de polietileno, tereftalato de polipropileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de dimetileno policiclohexileno, y copoliésteres relacionados y mezclas, que incluyen mezclas de uno o más poliésteres termoplásticos con uno o más de otros polímeros termoplásticos tales como policarbonatos, y especialmente policarbonatos aromáticos.

Los poliésteres termoplásticos preferidos contienen por lo menos 80% en peso y preferiblemente por lo menos 90% en peso, con base en el componente de ácido dicarboxílico, de ácido tereftálico y por lo menos 80% en peso y preferiblemente por lo menos 90% en peso, con base en el componente diol, del glicol de etileno y/o unidades de 1,4-butanodiol.

Además de unidades de ácido tereftálico, los poliésteres termoplásticos preferidos pueden contener hasta 20% en moles y preferiblemente hasta 10% en moles de unidades de otros ácidos dicarboxílicos C₈₋₁₄ cicloalifáticos o aromáticos o ácidos dicarboxílicos C₄₋₁₂ alifáticos, tales como, por ejemplo, unidades de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico, ácido 4,4-difenil dicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico, o ácido ciclohexano diacético.

Además de las unidades de etilenglicol y 1,4-butanodiol, los poliésteres termoplásticos preferidos pueden contener hasta 20% en moles y preferiblemente hasta 10% en moles de otros dioles C₃₋₁₂ alifáticos o dioles C₆₋₁₂ cicloalifáticos, tales como, por ejemplo, unidades de 1,3-propanodiol, 2-etilpropano-1,3-diol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 3-etilpentano-2,4 diol, 2-metilpentano-2,4-diol, 2,2,3-trimetilpentano-1,3-diol, 2-etilhexano-1,3-diol, 2,2-dietilpropano-1,3-diol, 2, 5-hexanodiol, 2,2-bis (4-hidroxiciclohexil) propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano, 2,2-bis [4- (2-hidroxietoxi) fenil] propano, o 2,2-bis- [4-hidroxipropoxi) fenil] propano.

Los tereftalatos de polialquileno pueden ser ramificados mediante la incorporación de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes trihídricos o tetrahídricos o ácidos carboxílicos tribásicos o tetrabásicos. En este sentido véase, por ejemplo, la Patente Estadounidense No. 3,692,744. Ejemplos de agentes de ramificación preferidos son ácido trimésico, ácido trimelítico, trimetilol etano y propano y pentaeritritol.

Los poliésteres termoplásticos particularmente preferidos son aquellos producidos exclusivamente a partir del ácido tereftálico o un derivado reactivo del mismo tal como un éster de dialquilo, y el etilenglicol y/o 1,4-butanodiol, y mezclas de estos tereftalatos de polialquileno. Las mezclas de tereftalato de polialquileno preferidas contienen 1 a 50% en peso de tereftalato de polietileno y 99 a 50% en peso de tereftalato de polibutileno. Las mezclas particularmente preferidas contienen de 1 a 30% en peso de tereftalato de polietileno y el 99 a 70% en peso de tereftalato de polibutileno.

Los tereftalatos de polialquileno utilizados preferiblemente, por lo general tienen una viscosidad intrínseca de 0,4 a 1,5 dl/g, preferiblemente de 0,5 a 1,3 dl/g y más preferiblemente de 0,55 a 1,2 dl/g, según se mide en fenol/odichlorobenceno (1:1 partes en peso) a 25 °C, utilizando un viscosímetro Ubbelohde. Se prefieren más el tereftalato de polietileno y tereftalato de polibutileno de estos rangos de viscosidad intrínseca, y las mezclas de los mismos. Como es bien conocido, los productores de resina de diseño de tereftalato de polietileno componen sus productos ya sea de PET virgen (por lo general 0,55-0,70 IV) o PET regenerado a partir de chatarra industrial, chatarra de película de poliéster, botellas y, raramente chatarra de fibra de poliéster.

Los poliésteres termoplásticos adicionales que se pueden utilizar en la práctica de esta invención incluyen, por ejemplo, polieterésteres, mezclas o aleaciones de poliéster-policarbonato, mezclas o aleaciones de poliéster-ABS, mezclas o aleaciones de poliéster-MBS, y poliésteres termoplásticos modificados al impacto.

Se pueden producir tereftalatos de polialquileno por métodos conocidos. Véase, por ejemplo, *Encyclopedic of Polymer Science and Technology*, Vol. 11, páginas 62 a 128, John Wiley & Sons, Inc., copyright 1969; and *Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th Ed., Vol. 19, páginas 609-653, John Wiley & Sons, Inc., copyright 1996.

Otro grupo de polímeros termoplásticos preferidos que pueden ser efectivamente retardantes de llama mediante el uso de los glóbulos de esta invención son las poliamidas, que se denominan a veces como polímeros de nylon. Dicho polímero de sustrato de poliamida puede ser cualquier poliamida termoplástica amorfa y/o parcialmente cristalina, predominantemente alifática/cicloalifática o parcialmente aromática. Normalmente dichos materiales se

producen por procesos de policondensación y/o polimerización de diaminas que son predominante o totalmente alifáticas o cicloalifáticas en la estructura, o que son parcial o totalmente aromáticas en la estructura, y los ácidos carboxílicos o lactamas que son predominante o totalmente alifáticas o cicloalifáticas en la estructura, o que son parcial o totalmente aromáticas en estructura. Las aminas típicas utilizadas en la formación de poliamidas incluyen

5 diaminas tales como hexametilendiamina, tetrametilendiamina, 2,2,4- y 2,4,4- trimetil-hexametilendiamina, diaminodiecilohexilmetano (isómeros), diaminodiecilohexilpropano (isómeros) e isoforondiamina (isómeros), y xililendiamina. También se utilizan como materiales fuente ácidos aminocarboxílicos tales como ácido ϵ -aminocaproico o ácidos ω -aminocarboxílicos como ácido ω -aminoláurico y ácido ω -aminoundecanoico. Por lo general, los ácidos carboxílicos utilizados son los ácidos alifáticos o ácidos dicarboxílicos mixtos alifáticos-

10 aromáticos que tienen menos de 50% en peso de constituyentes aromáticos tales como ácido adípico, ácido 2,2,4- y 2,4,4-trimetiladípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido hexahidrotereftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico.

También se pueden utilizar, las copoliamidas de la mayoría de los monómeros conocidos.

Las poliamidas ilustrativas que se pueden utilizar en la práctica de esta invención son dichas poliamidas como nylon 6, nylon 6,6, nylon 6,9, nylon 6,10, nylon 6,12, nylon 11, nylon 12, nylon 12,12, copolímero de nylon 6/6,6, y nylons de alta temperatura tales como el nylon 4,6, y nylons parcialmente aromáticos (*por ejemplo*, Ixef poliarilamida PA MXD6 de Solvay, Zytel HTN de DuPont, y Amodel poliarilamida de Solvay). Otras poliamidas que pueden ser utilizadas incluyen poliamida modificada Arlen 6T de Mitsui Chemicals, Inc., resina de poliamida Genestar PA9T de Kuraray Company, poliamida 46 Stanyl de DSM, copolímeros de poliamida 6/66 Vydyne de Monsanto, poliamida 612 (Vestamid D de Creanova), y poliamidas similares. De los diversos polímeros de nylon, nylon 6 y nylon 6,6 son los polímeros de sustrato preferidos.

15

20

Esta invención también es aplicable a mezclas o aleaciones termoplásticas de una o más poliamidas tales como, por ejemplo, mezclas o aleaciones de poliamida-poliiolefina, mezclas o aleaciones de poliamida-ionómero, mezclas o aleaciones de poliamida-ABS, mezclas o aleaciones de poliamida-EPDM, mezclas o aleaciones de poliamida- óxido de polifenileno, o poliamidas modificadas al impacto.

25

Se conocen los métodos para producir polímeros de poliamida y se describen en la bibliografía. Véase, por ejemplo, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 10, páginas 460-482, John Wiley & Sons, Inc., copyright 1969; y Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed., Vol. 19, páginas 559-584, John Wiley & Sons, Inc., copyright 1996.

El siguiente ejemplo ilustra la práctica y las ventajas de una realización de esta invención. Este ejemplo no está destinado a poner limitaciones en el alcance genérico de esta invención.

30

EJEMPLO

La extrusora de desvolatilización utilizada en esta operación fue una extrusora de doble tornillo de co-rotación Werner & Pfleiderer ZSK-30 de 30 mm. La máquina tenía una configuración de nueve barriles con una relación L/D de 27/1. Un respiradero se encuentra en el barril 4, y se proporciona un respiradero para la aplicación de un vacío de 30 pulgadas, en el barril 8. Se proporciona una trampa de caída de vacío para condensar los volátiles que salen del respiradero en el barril 4. La máquina se hace funcionar con el siguiente perfil de temperatura: Abertura de carga con agua de enfriamiento ON, Zona 1, a 140 °C, Zona 2 a 180 °C, Zona 3 a 220 °C, Zona 4 a 240 °C. La boquilla en la salida se mantiene a 230 °C. El diseño del tornillo proporciona una sección de bloque de amasado suave en los barriles 5 y 6. Las condiciones de operación fueron 125 rpm y 30% de fuerza de torsión, con una temperatura de fusión de 243 °C y una velocidad de carga de 83% de una solución de poliestireno aniónico bromado (formado de SAYTEX® HP 3010, Albemarle Corporation) en bromoclorometano (BCM) de 8 kg/hr. Dos hebras se extrudieron sobre una cinta transportadora de despegue de 5-pies de largo, y se cargan por gravedad a un tambor abierto en el extremo de la cinta. Se toman muestras de tambor abierto. Debido a una cantidad limitada de material de poliestireno aniónico bromado disponible para esta operación, la máquina se hace funcionar durante unos 8-10 minutos. El material funcionó eficientemente durante la operación. Aproximadamente 20-30 mL del solvente BCM se condensa en la trampa de caída de vacío. Se utilizaron hielo seco y alcohol isopropílico para enfriar la trampa de vacío, y esto se adecua para condensar el BCM incluso en el vacío de Hg de 30 pulgadas utilizado. Los glóbulos desvolatilizados de poliestireno aniónico bromado no adulterado producidos tenían un aspecto agradable y tenía una dureza suficiente para ser colocados en diversos contenedores de almacenamiento, dos de los cuales fueron transportados sin notable rotura de los glóbulos.

35

40

45

50

El sistema general utilizado en el Ejemplo se representa esquemáticamente en las Figuras 2 y 3. En dicho sistema, se utilizó el siguiente equipo:

a) El sistema de extrusora de desvolatilización **11** equipada y adaptada, totalmente como se describe en el Ejemplo.

b) La boquilla **18** es una boquilla de 2 agujeros con agujeros de 4 mm de diámetro.

c) La cinta transportadora **20** es una transportadora Scheer-Bay que tiene una longitud de 14 pies (ca. 4,3 metros), un ancho de 15 pulgadas (ca. 38,1 cm) y rodillos de diámetro de 3 pulgadas (ca. 7,6 centímetros). La cinta de la malla se inclina hacia arriba en un ángulo de aproximadamente 12 °.

5 d) El clasificador **30** es un Clasificador Witte modelo No. 200.

La distancia vertical entre la caída desde el extremo de la cinta **20** a la parte superior del clasificador **30** fue de aproximadamente 24 pulgadas (ca. 61 cm), y la distancia vertical entre el extremo del dispositivo de transferencia **40** y el fondo del recipiente **50** cuando está vacío fue aproximadamente 60 pulgadas (ca. 152 cm). El transportador se desplaza a una velocidad de 150 a 175 pies/min (ca. 45,7 a ca. 53,3 metros/minuto). La niebla de agua se carga a una velocidad de aproximadamente un galón por minuto (ca. 3,79 litros/minuto). Las cuchillas de aire se hicieron funcionar a una presión de 10-25 psig y se dispusieron a aproximadamente 5 pulgadas (ca. 12,7 cm) sobre la superficie de la cinta transportadora. El vacío aplicado por debajo de la cinta transportadora fue aproximadamente unos 2200 pies cúbicos por minuto (ca. 6a2,3 metros cúbicos por minuto) y el vacío se aplica directamente a la superficie próxima de la cinta transportadora mediante dos aplicadores de vacío dispuestos transversalmente a la cinta con la boca de cada aplicador que tiene un área de 45 pulgadas cuadradas (ca. 114,3 centímetros cuadrados).

Para ilustrar las propiedades de resistencia mejoradas alcanzadas en los glóbulos de esta invención, se muestran en la Tabla 2, los datos de resistencia a la compresión de glóbulos producidos mediante la extrusión de desvolatilización de una solución al 60% en peso elaborada de polvo de poliestireno aniónico bromado SAYTEX® HP 3010, Albemarle Corporation) disuelto en solvente de bromoclorometano (Glóbulos de Esta Invención) y de los glóbulos no producidos por extrusión de desvolatilización de la solución, pero en su lugar por extrusión del polvo de poliestireno aniónico bromado (SAYTEX® HP 3010, Albemarle Corporation) como se describe en la solicitud de patente PCT publicada de propiedad común WO 2005/118245 (Glóbulos Diferentes de Esta Invención), glóbulos que son de buena calidad.

TABLA 2

Glóbulos de esta invención				Glóbulos Diferentes de Esta Invención			
Muestra	Longitud, pulgadas	Carga Pico, lbs.	Energía para comprimir, lbs/in.	Muestra	Longitud, pulgadas	Carga Pico, lbs.	Energía para comprimir, lbs/in.
1	0,190	4,44	23,37	1	0,143	5,06	35,38
2	0,257	6,40	24,90	2	0,206	5,44	26,41
3	0,182	7,79	42,80	3	0,194	2,63	13,56
4	0,304	8,68	28,55	4	0,185	5,93	32,05
5	0,323	8,28	25,63	5	0,229	14,37	62,75
6	0,323	5,51	17,06	6	0,210	5,84	27,81
7	0,280	9,74	34,79	7	0,178	6,73	37,81
8	0,153	10,02	65,49	8	0,191	4,32	22,62
9	0,258	9,80	37,98	9	0,273	4,91	17,99
10	0,254	8,58	33,78	10	10,295	4,45	15,08
11	0,285	9,54	33,47	11	0,354	4,34	12,26
12	0,386	10,75	27,85	12	0,329	3,47	10,55
13	0,473	12,25	25,90	13	0,415	5,34	12,87
Promedio	0,282	8,60	32,43	Promedio	0,246	5,60	25,16

Glóbulos de esta invención				Glóbulos Diferentes de Esta Invención			
Muestra	Longitud, pulgadas	Carga Pico, lbs.	Energía para comprimir, lbs/in.	Muestra	Longitud, pulgadas	Carga Pico, lbs.	Energía para comprimir, lbs/in.
Desviación estándar	0,086	2,16	12,04	Desviación estándar	0,081	2,84	14,60

5 Los componentes a que se refiere por su nombre químico o fórmula en cualquier parte de la especificación o reivindicaciones de la misma, ya se mencionen en singular o en plural, se identifican como que existen antes de entrar en contacto con otra sustancia mencionada por su nombre químico o tipo químico (*por ejemplo*, otro componente, un solvente, o etc.). No importa qué cambios químicos preliminares, transformaciones y/o reacciones, si las hay, se llevan a cabo en la mezcla resultante o la solución ya que tales cambios, transformaciones y/o reacciones son el resultado natural de poner los componentes especificados juntos bajo las condiciones requeridas en conformidad con esta descripción. De este modo se identifican los componentes como ingredientes para ser reunidos en relación con la realización de una operación deseada o en la formación de una composición deseada. Además, a pesar de que las reivindicaciones a continuación se pueden referir a sustancias, componentes y/o ingredientes en el tiempo presente ("comprende", "es" etc.), la referencia es a la sustancia, componente o ingrediente, como existía en el momento justo antes de que primero se pusiera en contacto, se combinara o se mezclara con una o más de otras sustancias, componentes y/o ingredientes de acuerdo con la presente descripción. 10 El hecho de que una sustancia, componente o ingrediente pueda haber perdido su identidad original a través de una reacción o transformación química durante el transcurso de las operaciones de contacto, combinación o de mezcla, si se efectúan de acuerdo con esta descripción y con la experiencia común de un químico, por lo tanto no es de preocupación práctica.

20 Salvo que se indique lo contrario expresamente, el artículo "un" o "una" si y como se utiliza aquí no pretende limitar, y no debe ser interpretado como limitante, una reivindicación a un solo elemento al que el artículo se refiere. Más bien, el artículo "un" o "una" si y como se utiliza aquí está destinado a cubrir uno o más de tales elementos, a menos que el texto indique expresamente otra cosa.

25 Esta invención es susceptible de variación considerable en su práctica. Por lo tanto, la descripción anterior no pretende limitar, y no debe interpretarse como una limitación de la invención a los ejemplos particulares presentados anteriormente.

Realizaciones adicionales de la invención:

30 Real. 1: Un proceso para recuperar polímero estirénico bromado de una mezcla en un solvente orgánico vaporizable, cuyo proceso comprende convertir en una extrusora de desvolatilización la mezcla de polímero estirénico bromado en una fusión o flujo de polímero estirénico bromado y una fase de vapor separada compuesta predominantemente de solvente vaporizable, recuperar dicha fusión o flujo de polímero estirénico bromado mientras que está en la forma de una fusión o flujo desde la extrusora de desvolatilización, y permitir o provocar que se solidifique dicha fusión o flujo.

Real. 2: Un proceso como en la Real. 1 que comprende adicionalmente subdividir la fusión o flujo solidificado en un polvo o forma peletizada.

35 Real. 3: Un proceso como en la Real. 1 que comprende adicionalmente recuperar y permitir o provocar que se licue dicha fase de vapor.

Real. 4: Un proceso como en la Real. 3 que comprende adicionalmente subdividir la fusión o flujo solidificado en un polvo o forma peletizada.

40 Real. 5: Un proceso como en la Real. 3 que comprende adicionalmente reciclar el solvente orgánico vaporizable licuado para uso en la formación de mezcla adicional de polímero estirénico bromado.

Real. 6: Un proceso como en la Real. 5 que comprende adicionalmente subdividir la fusión solidificada en un polvo o forma peletizada.

Real. 7: Un proceso para recuperar polímero estirénico bromado de una mezcla en un solvente orgánico vaporizable, cuyo proceso comprende

> introducir de forma continua en la parte de entrada de líquidos de una extrusora de desvolatilización en funcionamiento, una mezcla de viscosidad extrudible, dicha mezcla comprende el polímero estirénico bromado y un solvente orgánico vaporizable, dicha extrusora tiene una parte de entrada de líquidos y una parte de salida de fundido de polímero o flujo de polímero y por lo menos dos secciones que se puede operar (a) a temperaturas que difieren una de la otra, y (b) bajo presiones que difieren una de la otra, una de por lo menos dos secciones se dispone corriente arriba desde la otra de por lo menos dos secciones, la extrusora de desvolatilización tiene un aparato de recolección de vapor, adaptado para recolectar los volátiles formados en estas por lo menos dos secciones; y

> operar dicha sección dispuesta corriente abajo en condiciones de mayor temperatura y menor presión que las condiciones de temperatura y presión de dicha sección dispuesta corriente arriba, de tal manera que (a) un flujo o fusión de dicho polímero se forma dentro de la extrusora de desvolatilización y se libera desde la salida de fundido de polímero o flujo de polímero, y (b) los volátiles compuestos predominantemente del solvente liberados del polímero en dicha por lo menos dos secciones pueden ser, y preferiblemente se recolectan por dicho aparato de recolección de vapor, la fusión o flujo de dicho polímero estirénico bromado que ha salido desde la parte de salida de la extrusora de desvolatilización que contiene un promedio de menos de aproximadamente 10.000 ppm (peso/peso) del solvente orgánico en funcionamiento en equilibrio dinámico.

Real. 8: Un proceso como en la Real. 7 en donde dicho promedio es menor de aproximadamente 5000 ppm (peso/peso).

Real. 9: Un proceso como en la Real. 7 en donde dicho promedio es menor de aproximadamente 1000 ppm (peso/peso).

Real. 10: Un proceso como en la Real. 7 en donde dicha mezcla de viscosidad extrudible se forma al destilar una mezcla precursora compuesta de un solvente orgánico vaporizable y en el rango de aproximadamente 15 a aproximadamente 40% en peso de polímero estirénico bromado.

Real. 11: Un proceso como en la Real. 10 en donde la destilación es una destilación instantánea.

Real. 12: Un proceso para producir polímero estirénico bromado peletizado de una mezcla en un solvente orgánico vaporizable, cuyo proceso comprende convertir en una extrusora de desvolatilización una mezcla de polímero estirénico bromado de viscosidad extrudible en una fusión o flujo de polímero estirénico bromado y una fase de vapor separada compuesta predominantemente de solvente vaporizable, recuperar dicha fusión o flujo de polímero estirénico bromado mientras que está en la forma de una fusión o flujo desde la extrusora de desvolatilización, permitir o provocar que se solidifique dicha fusión o flujo, y convertir la fusión o flujo solidificado en glóbulos.

Real. 13: Un proceso para producir polímero estirénico bromado peletizado, cuyo proceso comprende convertir en una extrusora de desvolatilización una mezcla de polímero estirénico bromado y un solvente orgánico vaporizable en una fusión o flujo de polímero estirénico bromado y una fase de vapor separada compuesta predominantemente de solvente orgánico vaporizable, permitir o provocar que dicha fusión o flujo de polímero estirénico bromado mientras que está en la forma de una fusión o flujo pase desde la extrusora de desvolatilización a través de una boquilla produciendo de esta manera hebras emergentes de fusión o flujo de polímero estirénico bromado, permitir o provocar que dichas hebras se solidifiquen, y subdividir las hebras en glóbulos de polímero estirénico bromado solidificados.

Real. 14: Un proceso como en una cualquiera de las Realizaciones 1 a 13 en donde el polímero estirénico bromado es poliestireno bromado.

Real. 15: Un proceso como en una cualquiera de las Realizaciones 1 a 13 en donde el polímero estirénico bromado es polímero estirénico aniónico bromado.

Real. 16: Un proceso como en la Real. 15 en donde el polímero estirénico aniónico bromado es poliestireno aniónico bromado.

Real. 17: Un proceso para producir polímero estirénico bromado peletizado, cuyo proceso comprende:

> convertir en una extrusora de desvolatilización, una mezcla de polímero estirénico bromado y un solvente orgánico vaporizable en una fusión o flujo de polímero estirénico bromado y una fase de vapor separada de dicho solvente;

> extrudir la fusión o flujo desde la extrusora de desvolatilización a través de una boquilla para producir hebras de desplazamiento de fusión o flujo de polímero extrudido;

> permitir y/o provocar que dichas hebras de desplazamiento se solidifiquen y se rompan, subdividan, o de otra forma se conviertan en glóbulos del polímero estirénico bromado; y

- 5 > someter los glóbulos a clasificación de tamaño para eliminar y recuperar a partir de dicho producto (a) partículas de gran tamaño, si las hay, y (b) finos, si los hay, que pueden estar presentes en dicho producto.

Real. 18: Un proceso como en la Real. 17 que comprende adicionalmente recolectar la fase de vapor separada liberada desde la extrusora de desvolatilización.

- 10 Real. 19: Un proceso como en la Real. 17 en donde el solvente de dicha mezcla es un solvente halogenado en el que se prepara el polímero estirénico bromado.

- 15 Real. 20: Un proceso como en la Real. 17 en donde dichas hebras de desplazamiento se solidifican y rompen, subdividen, o de otra forma se convierten en glóbulos de polímero estirénico bromado mediante etapas que comprenden disponer las hebras sobre una cinta o banda transportadora porosa de desplazamiento y someter dichas hebras de desplazamiento a enfriamiento y forzar en dirección hacia abajo el flujo de gas por lo cual por lo menos una parte de dichas hebras se rompe en glóbulos.

Real. 21: Un proceso como en la Real. 20 que comprende adicionalmente provocar que dichos glóbulos salgan en dicha cinta o banda transportadora y caigan en un clasificador de tamaño por lo cual opcionalmente por lo menos ocurre alguna ruptura adicional en los glóbulos y por lo cual el clasificador elimina los finos, si los hay, de los glóbulos formados en el proceso.

- 20 Real. 22: Un proceso como en una cualquiera de las Realizaciones 17 a 21 en donde el polímero estirénico bromado es poliestireno bromado.

Real. 23: Un proceso como en una cualquiera de las Realizaciones 17 a 21 en donde el polímero estirénico bromado es polímero estirénico aniónico bromado.

- 25 Real. 24: Un proceso como en una cualquiera de las Realizaciones 17 a 21 en donde el polímero estirénico aniónico bromado es poliestireno aniónico bromado.

Real. 25: Un proceso como en una cualquiera de las Realizaciones 17 a 21 en donde a través de dicho proceso el polímero estirénico bromado es un polímero estirénico bromado no adulterado tal que los glóbulos formados en el proceso son glóbulos de polímero estirénico bromado no adulterado.

- 30 Real. 26: Un proceso como en una cualquiera de las Realizaciones 17 a 21 en donde a través de dicho proceso el polímero estirénico bromado es poliestireno bromado no adulterado tal que los glóbulos formados en el proceso son glóbulos de poliestireno bromado no adulterado.

Real. 27: Un proceso como en una cualquiera de las Realizaciones 17 a 21 en donde a través de dicho proceso el polímero estirénico bromado es polímero estirénico aniónico bromado no adulterado tal que los glóbulos formados en el proceso son glóbulos de polímero estirénico aniónico bromado no adulterado.

- 35 Real. 28: Un proceso como en una cualquiera de las Realizaciones 17 a 21 en donde a través de dicho proceso el polímero estirénico bromado es poliestireno aniónico bromado no adulterado tal que los glóbulos formados en el proceso son glóbulos de poliestireno aniónico bromado no adulterado.

Real. 29: Un proceso para la preparación de un polímero estirénico bromado en la forma de una fusión o flujo de polímero, cuyo proceso comprende:

- 40 > bromar un polímero estirénico bajo presión superatmosférica en un solvente vaporizable y en la presencia de un catalizador de bromación de ácido de Lewis, y en un sistema de reacción cerrado en el que sustancialmente todo el coproducto de haluro de hidrógeno se retiene en la mezcla de reacción;

> inactivar el catalizador para formar de esta manera (i) una fase orgánica que contiene polímero estirénico bromado disuelto y (ii) una fase acuosa que contiene haluro de hidrógeno;

- 45 > separar las fases (i) y (ii) una de la otra, y si la fase (i) tiene una viscosidad menor que la viscosidad extrudible, concentrar la fase orgánica de (i) para formar una mezcla de viscosidad extrudible;

5 > introducir de forma continua fase orgánica de (i) o mezcla de viscosidad extrudible en la parte de entrada de líquidos de una extrusora de desvolatilización en funcionamiento que tiene una parte de entrada de líquidos y una parte de salida de fundido de polímero o flujo de polímero y por lo menos dos secciones que se puede operar (a) a temperaturas que difieren una de la otra, y (b) bajo presiones que difieren una de la otra, una de por lo menos dos secciones se dispone corriente arriba desde la otra de por lo menos dos secciones, la extrusora de desvolatilización tiene un aparato de recolección de vapor adaptado para recolectar los volátiles formados en estas por lo menos dos secciones; y

10 > operar dicha sección dispuesta corriente abajo en condiciones de mayor temperatura y menor presión que las condiciones de temperatura y presión de dicha sección dispuesta corriente arriba, de tal manera que (a) un fundido de polímero capaz de fluir o flujo de polímero de dicho polímero se forma dentro de la extrusora de desvolatilización y se libera de por lo menos una salida de fundido de polímero o flujo de polímero, y (b) los volátiles compuestos predominantemente del solvente liberados del polímero en dicha por lo menos dos secciones se recolectan por dicho aparato de recolección de vapor, el fundido de polímero o flujo de polímero de dicho polímero estirénico bromado que sale desde la parte de salida de la extrusora de desvolatilización durante el funcionamiento en equilibrio dinámico de la extrusora de desvolatilización que contiene un promedio de menos de aproximadamente 10.000 ppm (peso/peso) del solvente orgánico utilizado en el proceso.

20 Real. 30: Un proceso como en la Real. 29 en donde después de separar las fases (i) y (ii) una de la otra, concentrar la fase orgánica de (i) para formar una mezcla de viscosidad extrudible, e introducir de forma continua dicha mezcla de viscosidad extrudible en dicha parte de entrada de líquidos de dicha extrusora de desvolatilización en funcionamiento.

Real. 31: Un proceso como en la Real. 30 que comprende adicionalmente llevar a cabo la bromación sobre una base continua y transmitir de forma continua el producto de reacción de bromación aunque bajo presión en un recipiente o zona separada y en contacto en dicho recipiente o zona con un medio de inactivación acuosa para efectuar dicha inactivación, y de esta manera formar dicha fase orgánica de (i) y dicha fase acuosa de (ii).

25 Real. 32: Un proceso como en la Real. 30 en donde dicha fase orgánica de (i) contiene fase acuosa residual, y en donde dicha fase orgánica de (i) se somete a filtración de coalescencia para eliminar la fase acuosa residual de esta.

Real. 33: Un proceso como en cualquiera de las Realizaciones 29 a 32 en donde dicho solvente vaporizable es un solvente halogenado vaporizable.

30 Real. 34: Un proceso como en la Real. 29 en donde después de separar las fases (i) y (ii) una de la otra, y antes de concentrar la fase orgánica (i) a viscosidad extrudible,

> lavar la fase orgánica (i) con una solución de base acuosa diluida para neutralizar cualquier haluro de hidrógeno residual que permanece en dicha fase orgánica de (i) para formar de esta manera una fase acuosa que contiene sales y una fase orgánica que contiene polímero estirénico bromado y cantidades residuales de fase acuosa que contiene sales; y

35 > someter dicha fase orgánica que contiene polímero estirénico bromado y cantidades residuales de fase acuosa que contiene sales a filtración de coalescencia para eliminar cantidades residuales de fase acuosa que contiene sales de la misma.

40 Real. 35: Un proceso como en la Real. 29 en donde el polímero estirénico que se va a bromar en el proceso es por lo menos un polímero estirénico aniónico que tiene un peso molecular promedio ponderado GPC (M_w) en el rango de aproximadamente 2000 a aproximadamente 200.000 y una polidispersidad de GPC en el rango de 1 a aproximadamente 2, en donde el polímero estirénico bromado formado en dicho proceso tiene un contenido de bromo de por lo menos aproximadamente 50% en peso.

45 Real. 36: Un proceso como en la Real. 35 en donde dicho peso molecular promedio ponderado GPC (M_w) está en el rango de aproximadamente 3000 a aproximadamente 10.000 y dicho contenido de bromo es por lo menos aproximadamente 60% en peso.

Real. 37: Un proceso como en la Real. 36 en donde dicho peso molecular promedio ponderado GPC (M_w) está en el rango de aproximadamente 3000 a aproximadamente 7000 y dicho contenido de bromo es por lo menos aproximadamente 67% en peso.

50 Real. 38: Un proceso como en una cualquiera de las Realizaciones 29 a 32 o 34 a 37 en donde el polímero estirénico que se broma en el proceso es por lo menos un poliestireno aniónico.

- 5 Real. 39: Un proceso como en la Real. 29 en donde el polímero estirénico que se broma en el proceso es por lo menos un polímero estirénico producido radicalmente libre que tiene un peso molecular promedio ponderado GPC (M_w) en el rango de aproximadamente 30.000 a aproximadamente 500.000 y una polidispersidad de GPC en el rango de 1 a aproximadamente 10, y en donde el polímero estirénico bromado formado en dicho proceso tiene un contenido de bromo de por lo menos aproximadamente 50% en peso.
- Real. 40: Un proceso como en la Real. 39 en donde dicho peso molecular promedio ponderado GPC (M_w) está en el rango de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 300.000 y dicho contenido de bromo es por lo menos aproximadamente 60% en peso.
- 10 Real. 41: Un proceso como en la Real. 40 en donde dicho peso molecular promedio ponderado GPC (M_w) está en el rango de aproximadamente 150.000 a aproximadamente 250.000 y dicho contenido de bromo es por lo menos aproximadamente 67% en peso.
- Real. 42: Un proceso como en una cualquiera de las Realizaciones 29, 39, 40, o 41. en donde el polímero estirénico que se broma en el proceso es por lo menos un polímero estirénico producido radicalmente libre.
- 15 Real. 43: Un proceso para la preparación de un polímero estirénico bromado en forma peletizada, cuyo proceso comprende:
- > bromar un polímero estirénico bajo presión superatmosférica en un solvente orgánico vaporizable y en la presencia de un catalizador de bromación de ácido de Lewis, y en un sistema de reacción cerrado en el que sustancialmente todo el coproducto de haluro de hidrógeno se retiene en la mezcla de reacción;
 - 20 > desactivar el catalizador con agua para formar de esta manera (i) una fase orgánica que contiene polímero estirénico bromado disuelto y (ii) una fase acuosa que contiene haluro de hidrógeno;
 - > separar las fases (i) y (ii) una de la otra, y si la fase (i) tiene una viscosidad menor que la viscosidad extrudible, concentrar la fase orgánica de (i) para formar una mezcla de viscosidad extrudible;
 - 25 > introducir de forma continua fase orgánica de (i) o mezcla de viscosidad extrudible en la parte de entrada de líquidos de una extrusora de desvolatilización en funcionamiento que tiene una parte de entrada de líquidos y una parte de salida de fundido de polímero o flujo de polímero y por lo menos dos secciones que se puede operar (a) a temperaturas que difieren una de la otra, y (b) bajo presiones que difieren una de la otra, una de por lo menos dos secciones se dispone corriente arriba desde la otra de por lo menos dos secciones, la extrusora de desvolatilización tiene un aparato de recolección de vapor adaptado para recolectar los volátiles formados en estas por lo menos dos secciones; y
 - 30 > operar dicha sección dispuesta corriente abajo en condiciones de mayor temperatura y menor presión que las condiciones de temperatura y presión de dicha sección dispuesta corriente arriba, de tal manera que (a) un fundido de polímero capaz de fluir o flujo de polímero de dicho polímero se forma dentro de la extrusora de desvolatilización y se puede llevar desde por lo menos una salida de fundido de polímero o flujo de polímero, y (b) los volátiles compuestos predominantemente del solvente liberados del polímero en dicha por lo menos dos secciones se recolectan por dicho aparato de recolección de vapor;
 - 35 > hacer que dicho fundido de polímero o flujo de polímero que sale de la extrusora de desvolatilización pase a través de una boquilla para producir una o más hebras continuas de desplazamiento del fundido de polímero extrudido o flujo de polímero; .
 - 40 > permitir y/o provocar que dichas hebras de desplazamiento continuo se solidifiquen y se rompan, subdividan, o de otra forma se conviertan en glóbulos del polímero estirénico bromado.
- Real. 44: Un proceso como en la Real. 43 en donde después de separar las fases (i) y (ii) una de la otra, concentrar la fase orgánica de (i) para formar una mezcla de viscosidad extrudible, e introducir de forma continua dicha mezcla de viscosidad extrudible en dicha parte de entrada de líquidos de dicha extrusora de desvolatilización en funcionamiento.
- 45 Real. 45: Un proceso como en la Real. 44 que comprende adicionalmente llevar a cabo la bromación sobre una base continua y transmitir de forma continua el producto de reacción de bromación aunque bajo presión en un recipiente o zona separada y en contacto en dicho recipiente o zona con un medio de inactivación acuosa para efectuar dicha inactivación, y de esta manera formar dicha fase orgánica de (i) y dicha fase acuosa de (ii).
- 50 Real. 46: Un proceso como en la Real. 44 en donde dicha fase orgánica de (i) contiene fase acuosa residual, y en donde dicha fase orgánica de (i) se somete a filtración de coalescencia para eliminar la fase acuosa residual de esta.

Real. 47: Un proceso como en la Real. 29 en donde después de separar las fases (i) y (ii) una de la otra, y antes de concentrar la fase orgánica (i) a la viscosidad extrudible,

5 > lavar la fase orgánica (i) con una solución de base acuosa diluida para neutralizar cualquier haluro de hidrógeno residual que permanece en dicha fase orgánica de (i) para formar de esta manera una fase acuosa que contiene sales y una fase orgánica que contiene polímero estirénico bromado y cantidades residuales de fase acuosa que contiene sales; y

> someter dicha fase orgánica que contiene polímero estirénico bromado y cantidades residuales de fase acuosa que contiene sales a filtración de coalescencia para eliminar cantidades residuales de fase acuosa que contiene sales de la misma.

10 Real. 48: Un proceso como en la Real. 44 que comprende adicionalmente someter los glóbulos a clasificación de tamaño para eliminar a partir de dicho producto (a) partículas de gran tamaño, si las hay, y (b) finos, si los hay, presentes en dicho producto.

Real. 49: Un proceso como en la Real. 48 que comprende adicionalmente recuperar partículas de gran tamaño y finos, y reciclarlos para convertirse en parte de dicha fusión o flujo.

15 Real. 50: Un proceso como en la Real. 43 en donde el producto peletizado formado en el proceso contiene un promedio de menos de aproximadamente 10.000 ppm (peso/peso) del solvente orgánico utilizado en el proceso.

Real. 51: Un proceso como en la Real. 44 en donde dicha mezcla se forma al destilar una solución precursora de polímero estirénico bromado que contiene en el rango de aproximadamente 15 a aproximadamente 40% en peso de polímero estirénico bromado en un solvente orgánico vaporizable.

20 Real. 52: Un proceso como en la Real. 51 en donde la destilación es una destilación instantánea.

Real. 53: Un proceso como en la Real. 51 en donde la bromación se lleva a cabo sobre una base continua y en donde el producto de reacción de bromación se transmite de forma continua aunque bajo presión en un recipiente o zona separada y en contacto en dicho recipiente o zona con un medio de inactivación acuosa para efectuar dicha inactivación.

25 Real. 54: Un proceso como en una cualquiera de las Realizaciones 43, 50, 51, 52, o 53 en donde el solvente vaporizable es un solvente halogenado vaporizable.

Real. 55: Un proceso como en la Real. 43 en donde se provoca que dichas hebras de desplazamiento se solidifiquen y rompan, subdividan, o de otra forma conviertan en glóbulos mediante operaciones que comprenden:

30 > hacer que dichas hebras pasen sobre la superficie superior de una cinta o banda transportadora que se desplaza a una tasa lineal de velocidad comparable con la tasa de desplazamiento de las hebras de desplazamiento que sales de la boquilla de tal manera que las hebras ni se apilan ni se empujan aparte por la cinta o banda de desplazamiento, la cinta o banda tiene suficiente porosidad para permitir que un gas y líquido pase a través de ella hacia abajo aún con porosidad insuficiente para permitir que los finos pasen a través de ella hacia abajo;

35 > aplicar agua en la forma de niebla o pulverización fina sobre las hebras de polímero caliente que se desplazan sobre y con la cinta o banda para enfriar y por lo menos solidificar parcialmente las hebras, y luego someter las hebras enfriadas y por lo menos parcialmente solidificadas que se desplazan sobre y con la cinta o banda para forzar hacia abajo aire u otro gas en la forma de uno o más de flujos transversales estrechos pulsados de fuerza suficiente para provocar la ruptura y/o subdivisión de las hebras en glóbulos, una parte predominante del agua y aire aplicados a las hebras se arrastran hacia abajo a través de la cinta o banda de desplazamiento mediante un vacío aplicado por debajo de la cinta o banda; y

40 > permitir y/o provocar que las hebras de polímero rotas, subdivididas, o peletizadas procedan desde la cinta o banda en el clasificador de tamaño para clasificación de tamaño.

45 Real. 56: Un proceso como en la Real. 55 en donde las hebras de polímero rotas, subdivididas, o peletizadas caen desde la cinta o banda en el clasificador de tamaño permitiendo de esta manera que por lo menos algunas piezas de gran tamaño de hebras de polímero, si las hay, se rompan en pequeñas piezas debido a la caída.

Real. 57: Un proceso como en la Real. 43 en donde el polímero estirénico que se va a bromar en el proceso es por lo menos un polímero estirénico aniónico que tiene un peso molecular promedio ponderado GPC (M_w) en el rango de aproximadamente 2000 a aproximadamente 200.000 y una polidispersidad de GPC en el rango de 1 a

aproximadamente 2, en donde el polímero estirénico bromado formado en dicho proceso tiene un contenido de bromo de por lo menos aproximadamente 50% en peso.

5 Real. 58: Un proceso como en la Real. 57 en donde dicho peso molecular promedio ponderado GPC (M_w) está en el rango de aproximadamente 3000 a aproximadamente 10.000 y dicho contenido de bromo es por lo menos aproximadamente 60% en peso.

Real. 59: Un proceso como en la Real. 58 en donde dicho peso molecular promedio ponderado GPC (M_w) está en el rango de aproximadamente 3000 a aproximadamente 7000 y dicho contenido de bromo es por lo menos aproximadamente 67% en peso.

10 Real. 60: Un proceso como en una cualquiera de las Realizaciones 43, 51, 52, 53, o 55 en donde el polímero estirénico que se broma en el proceso es por lo menos un poliestireno aniónico.

15 Real. 61: Un proceso como en la Real. 43 en donde el polímero estirénico que se broma en el proceso es por lo menos un polímero estirénico producido radicalmente libre que tiene un peso molecular promedio ponderado GPC (M_w) en el rango de aproximadamente 30.000 a aproximadamente 500.000 y una polidispersidad de GPC en el rango de 1 a aproximadamente 10, y en donde el polímero estirénico bromado formado en dicho proceso tiene un contenido de bromo de por lo menos aproximadamente 50% en peso.

Real. 62: Un proceso como en la Real. 61 en donde dicho peso molecular promedio ponderado GPC (M_w) está en el rango de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 300.000 y dicho contenido de bromo es por lo menos aproximadamente 60% en peso.

20 Real. 63: Un proceso como en la Real. 62 en donde dicho peso molecular promedio ponderado GPC (M_w) está en el rango de aproximadamente 150.000 a aproximadamente 250.000 y dicho contenido de bromo es por lo menos aproximadamente 67% en peso.

Real. 64: Un proceso como en cualquiera de las Realizaciones 43, 51, 52, o 53 en donde el polímero estirénico que se broma en el proceso es por lo menos un polímero estirénico producido radicalmente libre.

25 Real. 65: Un proceso como en cualquiera de las Realizaciones 29 o 43 en donde el polímero estirénico bromado formado en dicho proceso tiene un contenido de bromo de por lo menos aproximadamente 50% en peso y en donde dicho solvente vaporizable es bromoclorometano.

Real. 66: Un proceso como en la Real. 54 en donde dicho solvente halogenado vaporizable es bromoclorometano.

Real. 67: Un proceso como en una cualquiera de las Realizaciones 29, 35 a 37, 43, o 55 a 59 en donde la inactivación y la separación de las fases una de la otra se llevan a cabo en etapas que comprenden:

30 > transferir la bromación mezcla de reacción que contiene (i) en el rango de aproximadamente 15 a aproximadamente 40% en peso de polímero estirénico bromado en el solvente vaporizable y (ii) co-producto de haluro de hidrógeno, desde un recipiente o zona de reacción de bromación hasta un primer recipiente o zona cerrado tal que la mezcla de reacción está de forma continua bajo suficiente presión para mantener esencialmente todo el co-producto de haluro de hidrógeno dentro de la mezcla de reacción;

35 > introducir una pequeña cantidad de agua en la bromación mezcla de reacción que contiene el co-producto de haluro de hidrógeno aunque bajo presión en el primer recipiente o zona cerrado, la cantidad de agua introducida está en el rango de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 moles por mol de catalizador de ácido de Lewis;

> transferir dicha mezcla resultante desde el primer recipiente o zona cerrada hasta un segundo recipiente o zona cerrada;

40 > inactivar la mezcla resultante con agua al introducir un flujo controlado de agua en el segundo recipiente o zona cerrado para formar una solución ácida de haluro de hidrógeno compuesta de aproximadamente 35 a aproximadamente 45% en peso ácido bromhídrico y residuos de catalizador, y separar las fases acuosa y orgánica resultantes al eliminar la fase ácida acuosa desde el segundo recipiente o zona cerrado, por lo cual la fase orgánica de la mezcla de reacción inactivada que tiene un nivel reducido de contenido de haluro de hidrógeno está en el
45 segundo recipiente o zona cerrado;

> transferir dicha fase orgánica de mezcla de reacción inactivada desde el segundo recipiente o zona hasta un tercer recipiente o zona cerrado;

- 5 > lavar la fase orgánica de mezcla de reacción inactivada con una solución de lavado acuosa alcalina al introducir un flujo controlado de dicha solución de lavado en el tercer recipiente o zona cerrado para formar allí una fase acuosa compuesta principalmente de una fase de sal de bromuro acuosa y una fase orgánica de lavado que consiste esencialmente de una solución de polímero estirénico bromado en el solvente vaporizable, y separar estas fases al eliminar la fase de sal de bromuro acuosa desde el tercer recipiente o zona cerrado, por lo cual la fase orgánica que consiste esencialmente de una solución que contiene aproximadamente 15 a aproximadamente 40% en peso de polímero estirénico bromado en el solvente vaporizable es en el tercer recipiente o zona cerrado;
- > pasar la fase orgánica a través de un filtro de coalescencia para separar las gotitas acuosas separadas como una fase separada; y
- 10 > transferir dicha fase orgánica que consiste esencialmente desde dicha solución de polímero estirénico bromado en el solvente vaporizable hasta por lo menos un recipiente o zona de vaporización en donde una parte del solvente vaporizable se vaporiza y elimina desde dicho por lo menos un recipiente o zona de vaporización por lo cual una mezcla de viscosidad extrudible que contiene el solvente vaporizable y por lo menos aproximadamente 50% en peso de polímero estirénico bromado se forma en condición para introducción en la extrusora de desvolatilización.
- 15 Real. 68: Un proceso como en la Real. 67 en donde todas dichas etapas se llevan a cabo sobre una base continua.
- Real. 69: Un proceso como en la Real. 67 en donde el solvente vaporizable es un solvente halogenado vaporizable.
- Real. 70: Un proceso para producir polímero estirénico bromado peletizado, cuyo proceso comprende:
- > cargar una mezcla de viscosidad extrudible que comprende el polímero estirénico bromado y un solvente vaporizable en una extrusora de desvolatilización que se adapta y opera para separar el solvente vaporizable de dicho polímero y formar como extrudido un fundido de polímero o flujo de polímero de dicho polímero;
- 20 > hacer que el extrudido pase a través de una boquilla para formar de esta manera una o más hebras de desplazamiento de polímero estirénico bromado no adulterado fundido, preferiblemente polímero estirénico aniónico no adulterado; y
- > peletizar dichas hebras al permitir y/o provocar que dichas hebras de desplazamiento se solidifiquen y se rompan, subdividan, o de otra forma se conviertan en glóbulos del polímero estirénico bromado;
- 25 > someter los glóbulos a clasificación de tamaño para eliminar y recuperar a partir de dicho producto (a) partículas de gran tamaño, si las hay, y (b) finos, si los hay, que pueden estar presentes en dicho producto.
- Real. 71: Un proceso para producir polímero estirénico bromado peletizado a partir de una mezcla de polímero estirénico bromado y un solvente vaporizable, cuyo proceso comprende:
- 30 > introducir de forma continua una mezcla de viscosidad extrudible que comprende el polímero estirénico bromado y un solvente orgánico vaporizable, en la parte de entrada de líquidos de una extrusora de desvolatilización en funcionamiento que tiene una parte de entrada de líquidos y una parte de salida de fundido de polímero o flujo de polímero y por lo menos dos secciones que se puede operar (a) a temperaturas que difieren una de la otra, y (b) bajo presiones que difieren una de la otra/una de por lo menos dos secciones se dispone corriente arriba desde la otra de por lo menos dos secciones, la extrusora de desvolatilización tiene un aparato de recolección de vapor adaptado para recolectar los volátiles formados en estas por lo menos dos secciones;
- 35 > operar dicha sección que se dispone corriente abajo en condiciones de mayor temperatura y menor presión que las condiciones de temperatura y presión de dicha sección que se dispone corriente arriba, de tal manera que (a) una fusión capaz de fluir o flujo de dicho polímero se forma dentro de la extrusora de desvolatilización y a la fuerza se libera desde la salida de fundido de polímero o flujo de polímero, y (b) los volátiles compuestos predominantemente del solvente liberado del polímero en dicha por lo menos dos secciones pueden ser, y preferiblemente se recolectan por dicho aparato de recolección de vapor, el fundido de polímero o flujo de polímero de dicho polímero estirénico bromado que sale desde la parte de salida de la extrusora de desvolatilización que contiene un promedio de menos de aproximadamente 10.000 ppm (peso/peso);
- 40 > hacer que el fundido de polímero o flujo de polímero desde la extrusora de desvolatilización pase a través de una boquilla para producir hebras de desplazamiento del fundido de polímero extrudido o flujo de polímero;
- 45 > permitir y/o provocar que dichas hebras de desplazamiento se solidifiquen y se rompan, subdividan, o de otra forma se conviertan en glóbulos del polímero estirénico bromado;

> someter los glóbulos a clasificación de tamaño para eliminar y recuperar a partir de dicho producto (a) partículas de gran tamaño, si las hay, y (b) finos, si los hay, que pueden estar presentes en dicho producto.

5 Real. 72: Un proceso como en la Real. 71 que comprende adicionalmente formar dicha mezcla de viscosidad extrudible que comprende el polímero estirénico bromado y un solvente orgánico vaporizable de una mezcla menos concentrada de la misma que tiene un contenido de polímero estirénico bromado de 40% en peso o menos.

10 Real. 73: Un proceso como en la Real. 71 en donde dicho solvente orgánico es un solvente halogenado vaporizable orgánico en el que se forma el polímero estirénico bromado, en donde dicho fundido de polímero o flujo de polímero de polímero estirénico bromado que sale desde la parte de salida de la extrusora de desvolatilización contiene un promedio de menos de aproximadamente 5000 ppm (peso/peso) del solvente orgánico en funcionamiento en
15 equilibrio dinámico, y en donde dichas hebras de desplazamiento se rompen, subdividen, o de otra forma se convierten en glóbulos del polímero estirénico bromado al proporcionar un sistema de vacío bajo la cinta o banda transportadora para arrastrar el aire hacia abajo sobre y alrededor de las hebras sobre la banda, y al aplicar chorros de agua hacia abajo sobre las hebras que se desplazan sobre la cinta o banda transportadora de fuerza suficiente para provocar por lo menos alguna ruptura de las hebras, la porosidad de la cinta o banda permite que el agua pase hacia abajo a través de la banda pero de porosidad suficientemente fina para retener las hebras de polímero rotas, subdivididas, o peletizadas sobre la cinta o banda y permitir y/o provocar que las hebras de polímero rotas, subdivididas, o peletizadas caigan desde la cinta o banda en un clasificador de tamaño por lo cual el impacto de la caída puede provocar que ocurra alguna ruptura adicional de las piezas de hebra.

Real. 74: Los glóbulos de polímero estirénico aniónico bromado no adulterado tienen las siguientes características:

- 20 A) un contenido de bromo de por lo menos aproximadamente 50% en peso;
- B) una resistencia a la compresión promedio en la Prueba de Resistencia a la Compresión de por lo menos aproximadamente 28 libras por pulgada cuadrada;
- 25 C) un rango de tamaño de partícula en el que por lo menos aproximadamente 70% en peso de los glóbulos se retienen sobre un tamiz No. 40 estándar Estadounidense y no más de aproximadamente 30% en peso se retienen sobre un tamiz No. 5 estándar Estadounidense.

Real. 75: Los glóbulos como en la Real. 74 tienen las siguientes características:

- A) un contenido de bromo de por lo menos aproximadamente 60% en peso;
- B) una resistencia a la compresión promedio en la Prueba de Resistencia a la Compresión de por lo menos aproximadamente 28 libras por pulgada cuadrada;
- 30 C) un rango de tamaño de partícula en el que por lo menos aproximadamente 75% en peso de los glóbulos se retienen sobre un tamiz No. 40 estándar Estadounidense y no más de aproximadamente 25% en peso se retienen sobre un tamiz No. 5 estándar Estadounidense.

Real. 76: Los glóbulos como en la Real. 74 tienen las siguientes características:

- A) un contenido de bromo de por lo menos aproximadamente 67% en peso;
- 35 B) una resistencia a la compresión promedio en la Prueba de Resistencia a la Compresión de por lo menos aproximadamente 28 libras por pulgada cuadrada;
- C) un rango de tamaño de partícula en el que por lo menos aproximadamente 75% en peso de los glóbulos se retienen sobre un tamiz No. 40 estándar Estadounidense y no más de aproximadamente 25% en peso se retienen sobre un tamiz No. 5 estándar Estadounidense.

40 Real. 77: Los glóbulos como en la Real. 74 tienen las siguientes características:

- A) un contenido de bromo de por lo menos aproximadamente 67% en peso;
- B) una resistencia a la compresión promedio en la Prueba de Resistencia a la Compresión de por lo menos aproximadamente 28 libras por pulgada cuadrada;

C) un rango de tamaño de partícula en el que por lo menos aproximadamente 80% en peso de los glóbulos se retienen sobre un tamiz No. 40 estándar Estadounidense y no más de aproximadamente 20% en peso se retienen sobre un tamiz No. 5 estándar Estadounidense.

Real. 78: Los glóbulos como en la Real. 74 tienen las siguientes características:

5 A) un contenido de bromo de por lo menos aproximadamente 67% en peso;

B) una resistencia a la compresión promedio en la Prueba de Resistencia a la Compresión de por lo menos aproximadamente 32 libras por pulgada cuadrada;

10 C) un rango de tamaño de partícula en el que por lo menos aproximadamente 90% en peso de los glóbulos se retienen sobre un tamiz No. 40 estándar Estadounidense y no más de aproximadamente 10% en peso se retienen sobre un tamiz No. 5 estándar Estadounidense.

Real. 79: Los glóbulos como en una cualquiera de las Realizaciones 74-77 en donde dicho polímero estirénico aniónico bromado es un poliestireno aniónico bromado.

Real. 80: Un proceso para producir gránulos o pastillas de polímero estirénico aniónico bromado no adulterado, cuyo proceso comprende:

15 > convertir en una extrusora de desvolatilización, una mezcla de polímero estirénico bromado y un solvente orgánico vaporizable en una fusión o flujo de polímero estirénico aniónico bromado y una fase de vapor separada de dicho solvente; y

20 > formar a partir de dicha fusión o flujo un flujo de tapón orientado hacia abajo de por lo menos un orificio en un colector o boquilla que está en proximidad a un elemento plano de desplazamiento enfriado, dicho elemento plano es impermeable al líquido de refrigeración y tiene una superficie superior e inferior, por lo cual existe una brecha entre la parte inferior del orificio y dicha superficie superior, de tal manera que por lo menos una parte de un tapón de polímero estirénico aniónico bromado no adulterado fundido ya sea (i) cruza dicha brecha y forma un gránulo o pastilla individual separado sobre la superficie superior de dicho elemento plano, o (ii) cae libremente desde la parte inferior del orificio y cae sobre la superficie superior de dicho elemento plano y forma un gránulo o pastilla individual
25 sobre la superficie superior de dicho elemento plano, dicho elemento de desplazamiento se enfría mediante una niebla o pulverización del líquido de refrigeración al poner en contacto la superficie inferior de dicho elemento plano.

Real. 81: Un proceso como en la Real. 80 en donde dicho elemento plano de desplazamiento es una cinta sin fin impermeable al líquido de refrigeración.

30 Real. 82: Un proceso como en la Real. 80, en donde por lo menos una parte de dicho tapón de polímero estirénico aniónico bromado no adulterado fundido cruza dicha brecha y forma un gránulo o pastilla individual separado sobre la superficie superior de dicho elemento plano.

35 Real. 83: Un proceso como en la Real. 80 en donde por lo menos una parte de dicho tapón de polímero estirénico aniónico bromado no adulterado fundido cae libremente desde la parte inferior del orificio y cae sobre la superficie superior de dicho elemento plano y forma un gránulo o pastilla individual sobre la superficie superior de dicho elemento plano.

40 Real. 84: Un proceso como en la Real. 80 en donde (a) por lo menos una parte de dicho tapón de polímero estirénico aniónico bromado no adulterado fundido cruza dicha brecha y forma un gránulo o pastilla individual separado sobre la superficie superior de dicho elemento plano; o en donde (b) por lo menos una parte de dicho tapón de polímero estirénico aniónico bromado no adulterado fundido cae libremente desde la parte inferior del orificio y cae sobre la superficie superior de dicho elemento plano y forma un gránulo o pastilla individual sobre la superficie superior de dicho elemento plano; (a) y (b) ocurren en una forma alternativa o aleatoria.

Real. 85: Un proceso como en una cualquiera de las Realizaciones 80-84 en donde dicha niebla o pulverización del líquido de refrigeración es una niebla o pulverización de agua de refrigeración.

45 Real. 86: Un proceso como en la Real. 85 en donde dicha niebla o pulverización de agua de refrigeración se aplica a la superficie inferior de dicho elemento plano por debajo de la región en que el gránulo o pastilla individual separada se forma sobre la superficie superior de dicho elemento plano.

Real. 87: Un proceso para la preparación de un polímero estirénico bromado en la forma de gránulos o pastillas de polímero estirénico aniónico bromado no adulterado, cuyo proceso comprende:

> bromar un polímero estirénico aniónico bajo presión superatmosférica en un solvente vaporizable y en la presencia de un catalizador de bromación de ácido de Lewis, y en un sistema de reacción cerrado en el que sustancialmente todo el coproducto de haluro de hidrógeno se retiene en la mezcla de reacción;

5 > inactivar el catalizador para formar de esta manera (i) una fase orgánica que contiene polímero estirénico bromado disuelto y (ii) una fase acuosa que contiene haluro de hidrógeno;

> separar las fases (i) y (ii) una de la otra, y si la fase (i) tiene una viscosidad menor que la viscosidad extrudible, concentrar la fase orgánica de (i) para formar una mezcla de viscosidad extrudible;

10 > introducir de forma continua fase orgánica de (i) o mezcla de viscosidad extrudible en la parte de entrada de líquidos de una extrusora de desvolatilización en funcionamiento que tiene una parte de entrada de líquidos y una parte de salida de fundido de polímero o flujo de polímero y por lo menos dos secciones que se puede operar (a) a temperaturas que difieren una de la otra, y (b) bajo presiones que difieren una de la otra, una de por lo menos dos secciones se dispone corriente arriba desde la otra de por lo menos dos secciones, la extrusora de desvolatilización tiene un aparato de recolección de vapor adaptado para recolectar los volátiles formados en estas por lo menos dos secciones;

15 > operar dicha sección dispuesta corriente abajo en condiciones de mayor temperatura y menor presión que las condiciones de temperatura y presión de dicha sección dispuesta corriente arriba, de tal manera que (a) un fundido de polímero capaz de fluir o flujo de polímero de dicho polímero se forma dentro de la extrusora de desvolatilización y se libera de por lo menos una salida de fundido de polímero o flujo de polímero, y (b) los volátiles compuestos predominantemente del solvente liberados del polímero en dicha por lo menos dos secciones se recolectan por
20 dicho aparato de recolección de vapor;

> formar a partir de dicho fundido de polímero capaz de fluir o flujo de polímero de dicho polímero un flujo de tapón orientado hacia abajo de por lo menos un orificio en un colector o boquilla que está en proximidad a un elemento plano de desplazamiento enfriado, dicho elemento plano es impermeable al líquido de refrigeración y tiene una superficie superior e inferior, por lo cual existe una brecha entre la parte inferior del orificio y dicha superficie superior, de tal manera que por lo menos una parte de un tapón de polímero estirénico aniónico bromado no adulterado fundido ya sea (i) cruza dicha brecha y forma un gránulo o pastilla individual separado sobre la superficie superior de dicho elemento plano, o (ii) cae libremente desde la parte inferior del orificio y cae sobre la superficie superior de dicho elemento plano y forma un gránulo o pastilla individual sobre la superficie superior de dicho elemento plano, dicho elemento de desplazamiento se enfría mediante una niebla o pulverización del líquido de refrigeración al poner en contacto la superficie inferior de dicho elemento plano.
25
30

Real. : 88. Un proceso como en la Real. 87 en donde dicho elemento plano de desplazamiento es una cinta sin fin impermeable al líquido de refrigeración.

Real. 89: Un proceso como en las Realizaciones 81 u 88 en donde dicha cinta sin fin es una cinta de acero.

35 Real. 90: Un proceso como en una cualquiera de las Realizaciones 80, 81, 82, 83, 84, 87, u 88 en donde dicho polímero estirénico bromado es poliestireno bromado.

REIVINDICACIONES

1. Los glóbulos de polímero estirénico aniónico bromado no adulterado tienen las siguientes características:

A) un contenido de bromo de por lo menos 50% en peso determinado por la técnica de Fluorescencia de Rayos X;

5 B) una resistencia a la compresión promedio en la Prueba de Resistencia a la Compresión de por lo menos 28 libras por pulgada cuadrada (0,193053 MPa);

C) un rango de tamaño de partícula en el que por lo menos 70% en peso de los glóbulos se retienen sobre un tamiz No. 40 estándar Estadounidense y no mayor del 30% en peso se retienen sobre un tamiz No. 5 estándar Estadounidense.

2. Los glóbulos como en la Reivindicación 1 tienen las siguientes características:

10 (A) un contenido de bromo de por lo menos 60% en peso determinado por la técnica de Fluorescencia de Rayos X;

(B) una resistencia a la compresión promedio en la Prueba de Resistencia a la Compresión de por lo menos 28 libras por pulgada cuadrada (0,193053 MPa);

15 (C) un rango de tamaño de partícula en el que por lo menos 75% en peso de los glóbulos se retienen sobre un tamiz No. 40 estándar Estadounidense y no mayor del 25% en peso se retienen sobre un tamiz No. 5 estándar Estadounidense.

3. Los glóbulos como en la Reivindicación 1 tienen las siguientes características:

A) un contenido de bromo de por lo menos 67% en peso determinado por la técnica de Fluorescencia de Rayos X;

B) una resistencia a la compresión promedio en la Prueba de Resistencia a la Compresión de por lo menos 28 libras por pulgada cuadrada (0,193053 MPa);

20 C) un rango de tamaño de partícula en el que por lo menos 75% en peso de los glóbulos se retienen sobre un tamiz No. 40 estándar Estadounidense y no mayor del 25% en peso se retienen sobre un tamiz No. 5 estándar Estadounidense.

4. Los glóbulos como en la Reivindicación 1 tienen las siguientes características:

A) un contenido de bromo de por lo menos 67% en peso determinado por la técnica de Fluorescencia de Rayos X;

25 B) una resistencia a la compresión promedio en la Prueba de Resistencia a la Compresión de por lo menos 28 libras por pulgada cuadrada (0,193053 MPa);

C) un rango de tamaño de partícula en el que por lo menos 80% en peso de los glóbulos se retienen sobre un tamiz No. 40 estándar Estadounidense y no mayor del 20% en peso se retienen sobre un tamiz No. 5 estándar Estadounidense.

30 5. Los glóbulos como en la Reivindicación 1 tienen las siguientes características:

A) un contenido de bromo de por lo menos 67% en peso determinado por la técnica de Fluorescencia de Rayos X;

B) una resistencia a la compresión promedio en la Prueba de Resistencia a la Compresión de por lo menos 32 libras por pulgada cuadrada (0,220632 MPa);

35 C) un rango de tamaño de partícula en el que por lo menos 90% en peso de los glóbulos se retienen sobre un tamiz No. 40 estándar Estadounidense y no mayor del 10% en peso se retienen sobre un tamiz No. 5 estándar Estadounidense.

6. Los glóbulos como en cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5 en donde dicho polímero estirénico aniónico bromado es a poliestireno aniónico bromado.

7. Los glóbulos como en la Reivindicación 1 en donde el polímero estirénico aniónico bromado no adulterado se prepara al bromar por lo menos un polímero estirénico aniónico que tiene un peso molecular promedio ponderado GPC (M_w) en el rango de 2000 a 200.000 y una polidispersidad de GPC en el rango de 1 a 2.
- 5 8. Los glóbulos como en la Reivindicación 7 en donde el polímero estirénico aniónico bromado no adulterado se prepara al bromar por lo menos un polímero estirénico aniónico que tiene un peso molecular promedio ponderado GPC (M_w) en el rango de 3000 a 10.000, y en donde el contenido de bromo del polímero estirénico aniónico bromado no adulterado es por lo menos 60% en peso.
- 10 9. Los glóbulos como en la Reivindicación 8 en donde el polímero estirénico aniónico bromado no adulterado se prepara al bromar por lo menos un polímero estirénico aniónico que tiene un peso molecular promedio ponderado GPC (M_w) en el rango de 3000 a 7000, y el contenido de bromo del polímero estirénico aniónico bromado no adulterado es menos de 67% en peso.
- 15 10. Los glóbulos de polímero estirénico bromado no adulterado en donde el polímero estirénico bromado no adulterado se prepara al bromar por lo menos un polímero estirénico producido radicalmente libre que tiene un peso molecular promedio ponderado GPC (M_w) en el rango de 30.000 a 500.000 y una polidispersidad de GPC en el rango de 1 a 10, y en donde el polímero estirénico bromado formado en dicho proceso tiene un contenido de bromo de por lo menos 50% en peso;
- 20 en donde dicho proceso comprende recuperar dicho polímero estirénico bromado de una mezcla en un solvente orgánico vaporizable al convertir en una extrusora de desvolatilización la mezcla de polímero estirénico bromado en una fusión o flujo de polímero estirénico bromado y una fase de vapor separada compuesta predominantemente de solvente vaporizable, recuperar dicha fusión o flujo de polímero estirénico bromado mientras que está en la forma de una fusión o flujo desde la extrusora de desvolatilización, y permitir o provocar que se solidifique dicha fusión o flujo.
- 25 11. Los glóbulos como en la Reivindicación 10 en donde el polímero estirénico que se bromo en el proceso es por lo menos un polímero estirénico producido radicalmente libre que tiene un peso molecular promedio ponderado GPC (M_w) en el rango de 50.000 a 300.000 y en donde el polímero estirénico bromado formado en dicho proceso tiene un contenido de bromo de por lo menos 60% en peso.
12. Los glóbulos como en la Reivindicación 10 en donde el polímero estirénico que se bromo en el proceso es por lo menos un polímero estirénico producido radicalmente libre que tiene un peso molecular promedio ponderado GPC (M_w) está en el rango de 150.000 a 250.000 y en donde el polímero estirénico bromado formado en dicho proceso tiene un contenido de bromo de por lo menos 67% en peso.
- 30 13. Los glóbulos como en cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 12 en donde dicho polímero estirénico bromado es un polímero de poliestireno bromado.

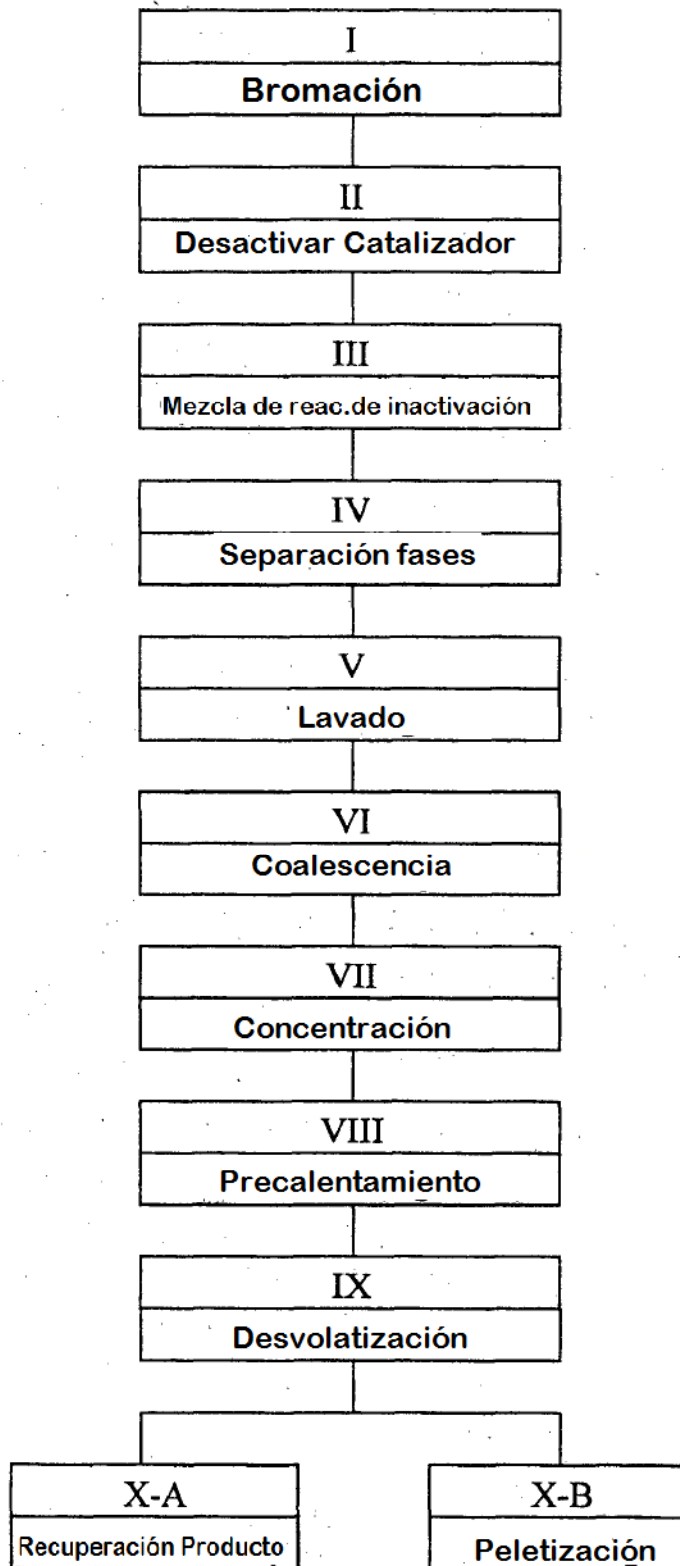


Fig. 1

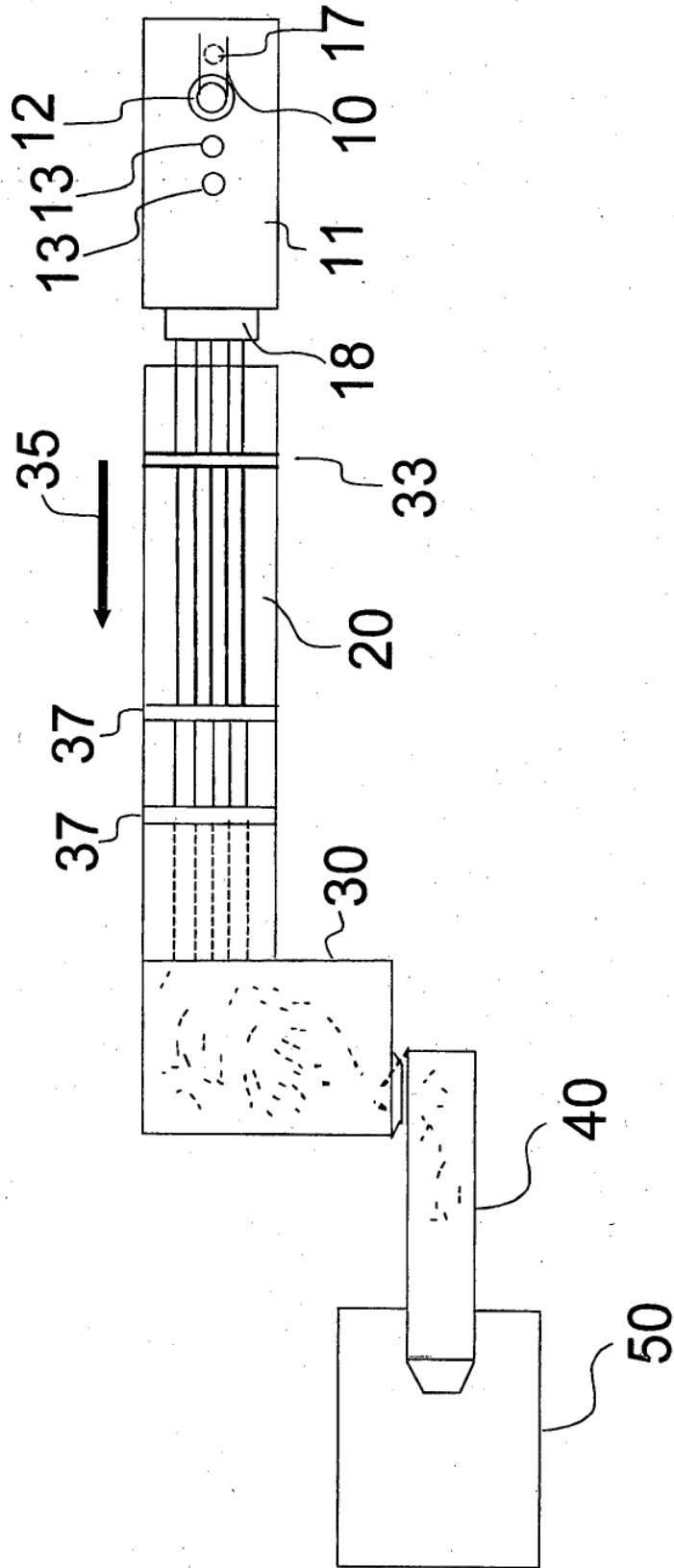


Fig. 2

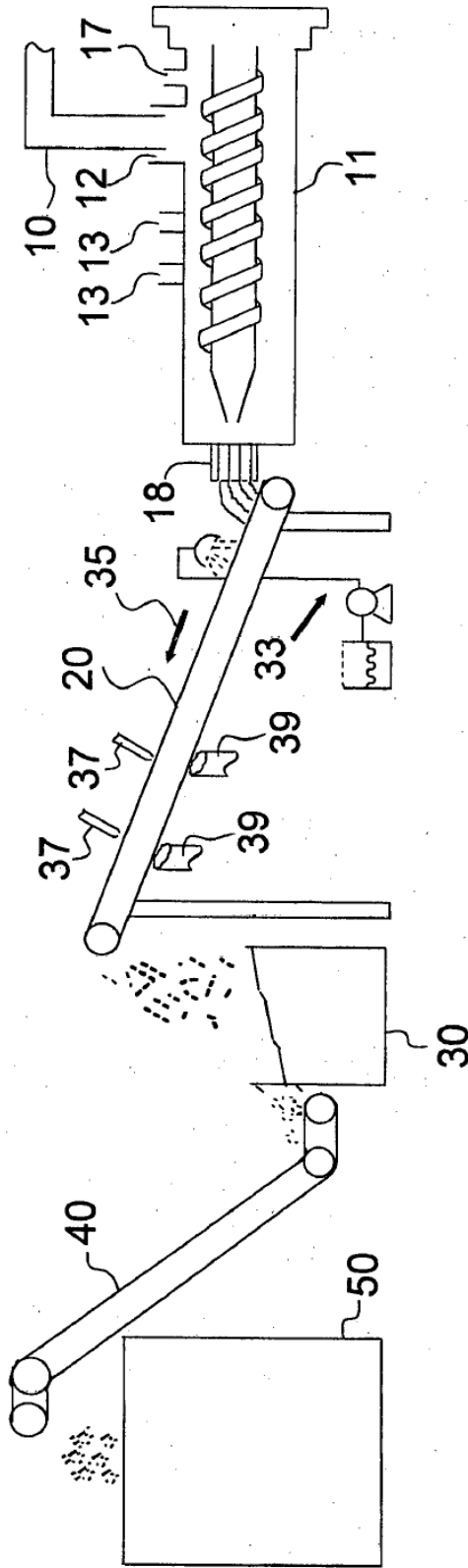


Fig. 3

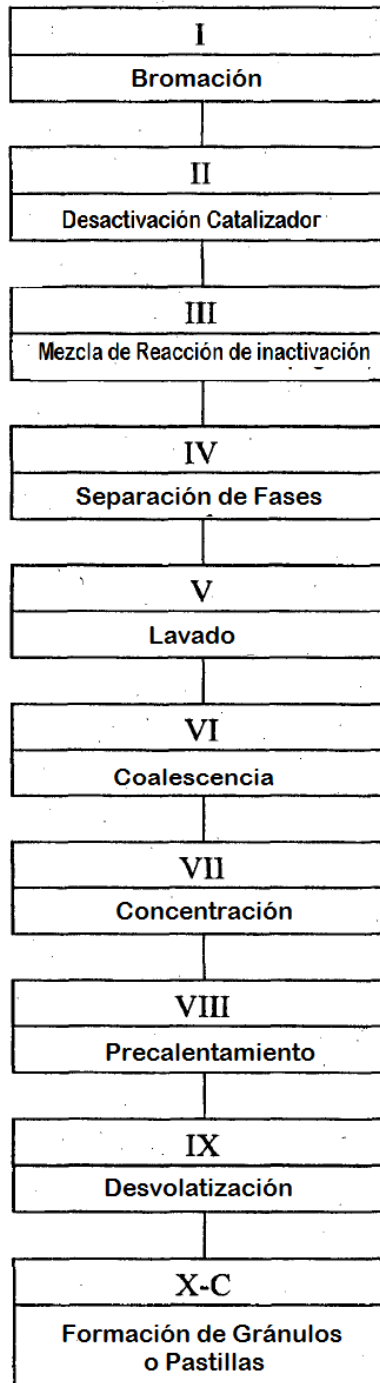


Fig. 4